Über ein neues Kondensationsprodukt von m-Toluylendiamin mit Formaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Walter Hünlich

aus Beiersdorf (sächs. Oberlausitz).

Halle a. S.
Buchdruckerei von Heinrich John
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Paal.

Leipzig, den 13. Januar 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Meinen geliebten Eltern
in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547019_0052

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. B. Rassow im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. B. Rassow,

für die mir stets zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

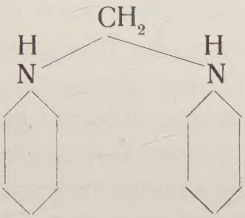
A. Einleitung 9
B. Allgemeiner Teil 13
I. Bedingungen der Bildung der Base $C_{17}H_{20}N_4$ 13
II. Derivate und Konstitution der Base $C_{17}H_{20}N_4$ 16
C. Experimenteller Teil 34
I. Darstellung der Base $C_{17}H_{20}N_4$ 34
II. Eigenschaften der Base 38
a) Verhalten gegen Säuren 38
b) Akridinbildung 39
c) Nachweis von labil gebundenen Methylengruppen . 42
d) Reduktionsversuche 44
III. Salze der Base 46
a) Chlorhydrate 46
b) Platindoppelsalz 47
c) Oxalat 48
d) Sulfat 48
e) Pikrat 49
IV. Molekulargewichtsbestimmung 49
V. Reaktionen zum Nachweis primärer Aminogruppen in der Base 50
a) Quantitative Diazotierung 50
b) Tetrazofarbstoffe 51
c) Kondensation mit Aldehyden 53
1. Benzaldehyd 53
2. Salicylaldehyd 54
3. Aufspaltungen 54
d) Acetylierung 55
1. mit Eisessig 55
2. mit Essigsäureanhydrid 56
3. Verseifung des Tetracetylderivates 58
4. Monoacetylderivat 59

Seite

e) Formylierung 60
1. Tetraformylderivat 60
2. Diformylderivat 61
f) Benzoylierung 62
VI. Ersatz der primären Aminogruppen 66
a) Durch Hydroxylgruppen 66
1. Darstellung des Diphenols 66
2. Salze des Diphenols 68
3. Benzoylderivat 69
b) Durch Wasserstoff 70
1. Versuche mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung . 70
2. mit gasförmiger salpetriger Säure 71
3. mit Äthylnitrit 71
4. mit Natriumnitrit in schwefelsaurer alkoholischer Lösung 71
VII. Nachweis der tertiären Aminogruppen durch die Jodmethylate 77
a) der Base 77
b) des Diphenols der Base 78
VIII. Versuch, die Base durch Kondensation von Tetraamidoditolylmethan mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung darzustellen 79
D. Zusammenfassung 81

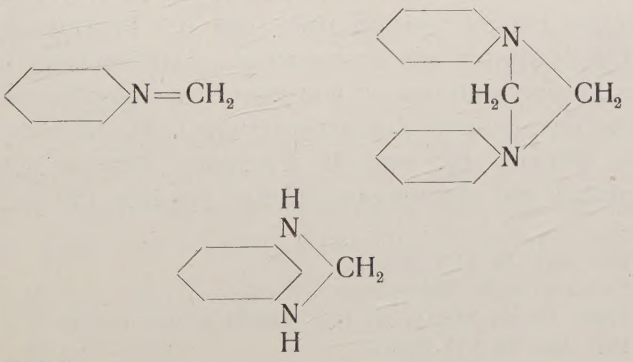
A. Einleitung.

Die Kondensationsprodukte von Aldehyden und speziell von Formaldehyd mit Aminen lassen sich nach Art der Bindung des Aldehydrestes mit dem Amin in drei Gruppen von Verbindungen gliedern. Für die Richtung, in der die Reaktion verläuft, ist ganz besonders die Natur des Lösungsmittels ausschlaggebend. So werden bei der Einwirkung von Formaldehyd auf primäre Arylamine in alkalischer Lösung Imidbasen [1]) von folgendem Typus



gebildet, die sich unter geeigneten Bedingungen in Diphenylmethanderivate umlagern.

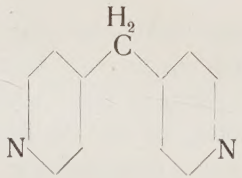
In neutraler oder alkoholischer Lösung erfolgt die Bildung von Schiffschen Basen, so genannt nach dem Hauptentdecker dieser Art von Verbindungen. Ihnen erkennt man allgemein folgende Strukturformeln zu:



[1]) Berl. Ber. **27**, 1808 [1894].

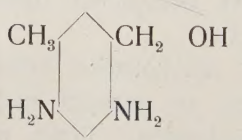
Häufig verwandeln sich die monomolekularen Schiffschen Basen spontan in trimolekulare Verbindungen. Im Gegensatz zu den Kondensationsprodukten der beiden anderen Gruppen ist in den Verbindungen dieser Art der Aldehydrest nur lose an das Amin gebunden.

Wird die Kondensation von Formaldehyd mit Aminen in saurer Lösung ausgeführt, so entstehen direkt Derivate der Diphenylmethanreihe von folgendem Typus:



Vom m-Toluylendiamin $C_6H_3\,CH_3^{\,1}\,(NH_2)_2^{\,2,4}$ sind bisher nur Abkömmlinge der beiden letzten Arten bekannt, während die Imidbase noch nicht dargestellt worden ist.

Die Schiffsche Base aus m-Toluylendiamin wurde zuerst von Schiff[1]) in neutraler Lösung erhalten und als farblose, kristallinische, in Wasser unlösliche Substanz beschrieben. Die Angabe von Terisse[2]), daß bei der Wechselwirkung von m-Toluylendiamin und Formaldehyd in wässriger oder alkoholischer Lösung ein Diamidotolylalkohol entstehe, dem die Struktur[3])



zukomme, wurde von F. Ullmann und E. Naef[4]) widerlegt. Diese beiden Forscher wiesen nach, daß das Reaktionsprodukt von m-Toluylendiamin und Formaldehyd in alkoholischer und in wässriger Lösung und auch in wässriger Suspension[5]) eine echte Schiffsche Base von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2$ oder deren Vielfaches darstellt. Sie wird als amorphes, schwach gefärbtes Pulver erhalten und schmilzt ganz unscharf zwischen 150 und 180°.

---

[1]) Berl. Ber. **24**, 2130 [1891].
[2]) Cemikerztg. **23**, 286 [1899].
[3]) Franz. Patent 292099 der Bad. Anilin- u. Sodafabrik.
[4]) Berl. Ber. **33**, 913 [1900].
[5]) D. R. P. 107517.

Diese Schiffsche Base besitzt jedenfalls die Struktur

da sie nach einem Patent[1]) der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel noch eine durch Natriumnitrit diazotierbare NH_2-Gruppe besitzt und durch Erwärmen mit Säuren einen Akridinfarbstoff liefert.

Von denselben Autoren[2]) wurde auch die Kondensation von m-Toluylendiamin und Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Es kondensieren sich dabei 2 Mole des Amins mit einem Mol Formaldehyd unter Wasserabspaltung zu Tetraamidoditolylmethan

$$\begin{matrix}(NH_2)_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \\ (NH_2)_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3\end{matrix} \Big\} OCH_2 \rightarrow \begin{matrix}(NH_2)_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_2 \\ (NH_2)_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_2\end{matrix} > CH_2 + H_2O.$$

Diese Verbindung war schon vorher nach einem in der Patentliteratur[3]) beschriebenen Verfahren von A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. zur Gewinnung eines Akridinfarbstoffes dargestellt worden. Beide Darstellungsverfahren sind einander sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich nur in den Mengenverhältnissen und den Konzentrationen der zum Lösen des m-Toluylendiamins angewandten Schwefelsäure. Während nach dem Verfahren von A. Leonhardt 2 Mol = 245 g m-Toluylendiamin mit 1 Mol Formaldehyd in 2000 ccm 2,5 %iger Schwefelsäure kondensiert werden, führen F. Ullmann und E. Naef die Kondensation der gleichen Substanzmengen in 800 ccm 11—12 %iger Schwefelsäure aus.

Im Auftrage von Herrn Professor B. Rassow stellte Herr Dr. Krönlein Tetraamidoditolylmethan zur Gewinnung von Schwefelfarbstoffen dar. Dabei wurde gewöhnlich nach der von Lassar-Cohn[4]) wiedergegebenen Vorschrift für Kondensationen in verdünnter Schwefelsäure gearbeitet. Nach dieser werden, wie bei dem Leonhardtschen Verfahren 2 Mol eines Amins ebenfalls in 2000 ccm 5 %iger Schwefelsäure gelöst. Als jedoch

[1]) D. R. P. 136617. — Chem. Centr. 1902 II, 1352.
[2]) Berl. Ber. 33, 915 [1900].
[3]) D. R. P. 52324.
[4]) Arbeitsmethoden 785. D. R. P. 141297.

einmal zufällig 2 Mol m-Toluylendiamin in 7000 ccm der 5%igen Schwefelsäure mit dem Formaldehyd kondensiert wurden, ergab sich als Reaktionsprodukt nicht das erwartete Tetraamidoditolylmethan, sondern eine basische Substanz von ganz anderen Eigenschaften.

Durch Herrn Professor B. Rassow wurde ich veranlaßt, diesen, wie sich bald zeigte, noch unbekannten Körper näher zu untersuchen und die Bedingungen für sein Entstehen aufzuklären.

B. Allgemeiner Teil.

I. Bedingungen der Bildung der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

Die Darstellung der neuen Base war trotz der einfachen Kondensationsmethode ziemlich mühsam und umständlich, mußte doch immer bei verhältnismäßig wenig Ausgangsmaterial mit sehr großen Flüssigkeitsmengen gearbeitet werden. Die Ausbeute an reiner Base betrug dabei selten mehr als 12%. Wie schon in der Einleitung bemerkt, läßt sich die Kondensation von m-Toluylendiamin mit Formaldehyd zu Tetraamidoditolylmethan mit ziemlich verschiedenartigen Konzentrationen und Mengenverhältnissen des sauren Lösungsmittels ausführen. Dabei wird zwar immer dasselbe Reaktionsprodukt erhalten, aber in verschiedenen Ausbeuten. Während nach der Vorschrift von F. Ullmann und E. Naef[1]) die Ausbeute an Tetraamidoditolylmethan fast quantitativ ist, erhält man nach dem Verfahren von A. Leonhardt[2]) weit geringere Ausbeuten. Mag auch ein Teil des Reaktionsproduktes in der schon recht beträchtlichen Menge Lösungsflüssigkeit verbleiben, da Tetraamidoditolylmethan in Wasser nicht allzu schwer löslich ist, so ist doch der Schluß berechtigt, daß es die stärkere Verdünnung des Reaktionsgemisches bei der letzteren Vorschrift ist, welche die Ausbeute an Tetraamidoditolylmethan so wesentlich herunterdrückt. Gestützt wird diese Ansicht durch den Reaktionsverlauf bei den von mir angewandten noch größeren Mengen des Lösungsmittels. Schon wenn man 2 Mol m-Toluylendiamin (244 g) in 5 l 5%iger Schwefelsäure kondensiert, wird die Bildung von Tetraamidoditolylmethan durch die der neuen Base sehr stark zurückgedrängt. Bei 7 l Lösungsmittel wird von dem überhaupt in Reaktion tretenden m-Toluylendiamin das meiste

[1]) Berl. Ber. **33**, 915 [1900].
[2]) D. R. P. 52324.

zu der neuen Base kondensiert; außerdem entstehen amorphe Schiffsche Basen und dunkle Harze, während Tetraamidoditolylmethan fast garnicht mehr auftritt.

Ohne jedweden Einfluß auf die Ausbeute an dem neuen Reaktionsprodukt scheint die Stärke der zur Kondensation angewandten Schwefelsäure zu sein. Hält man nur das Gesamtvolumen der Flüssigkeit klein, so ist es ziemlich gleichgültig, ob die Konzentration der Schwefelsäure 11—12% (Ullmann und Naef) oder 2,5% (Leonhardt & Co.) beträgt; immer ist das bekannte Tetraamidoditolylmethan das Hauptprodukt. Wendet man aber größere Mengen des Lösungsmittels an, so bildet sich die neue Base und zwar ohne wesentliche Unterschiede in den Ausbeuten in 3%iger, 5%iger und 10%iger Schwefelsäure. Die Bildung von Tetraamidoditolylmethan auf der einen und die der neuen Base auf der andern Seite scheint also vor allem abhängig zu sein von dem Gehalt der sauren Flüssigkeit an m-Toluylendiamin.

Andrerseits ist aber die Bildung der neuen Base auch noch sehr von der Konzentration des bei der Kondensation anwesenden Formaldehyds abhängig. Aus der Analyse der Base ergibt sich, daß bei ihrer Entstehung 2 Mol. m-Toluylendiamin mit 3 Mol. Formaldehyd reagieren. Demnach wäre aber bei der von mir befolgten Vorschrift viel zuwenig Formaldehyd zugegen, um alles m-Toluylendiamin zu kondensieren. Die Mengenverhältnisse waren wie für die Bildung von Tetraamidoditolylmethan berechnet, sodaß also auf 2 Mol. m-Toluylendiamin nur 1 Mol. Formaldehyd kommt. Daß es bei dieser Vorschrift an Formaldehyd mangelt, scheint auch daraus hervorzugehen, daß bei der Kondensation etwa 30% des m-Toluylendiamins zurückgewonnen werden, die überhaupt nicht in Reaktion getreten sind. Merkwürdigerweise gelingt es aber nicht durch Steigerung der Formaldehydmenge das gesamte m-Toluylendiamin in die neue Base überzuführen. Bei Vergrößerung der Formaldehydkonzentration wird die Ausbeute an der neuen Base immer geringer, bis ihre Bildung ganz ausbleibt und an ihrer Stelle andere noch nicht untersuchte Kondensationsprodukte von m-Toluylendiamin und Formaldehyd in fast quantitativer Ausbeute entstehen.

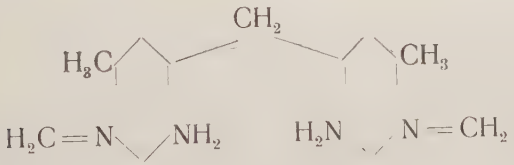
Die neue Base besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{17}H_{20}N_4$, und ihr Molekulargewicht ist 280. Demnach ist sie monomolekular und entsteht durch Kondensation von 2 Mol.

m-Toluylendiamin mit 3 Mol Formaldehyd unter Abspaltung von 3 Mol Wasser nach der Gleichung:

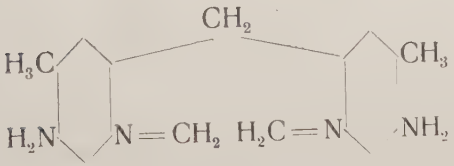
$$2\ C_7H_{10}N_2 + 3\ CH_2O \longrightarrow C_{17}H_{20}N_4 + 3\ H_2O.$$

Die Base kristallisiert mit 3 Mol. Wasser; sie schmilzt unscharf zwischen 135 und 140° unter Abgabe des Wassers, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt zum zweiten Male glatt bei 233°. Als einziges bisher bekanntes Isomeres dieses Körpers findet sich in der Literatur das von v. Braun[1]) durch Einwirkung von Formaldehyd in großer Verdünnung auf Diphenylmethan-dimethyldihydrazin in essigsaurer Lösung dargestellte 4,4'-Di [α-Methyl-β-Methylenhydrazido] diphenylmethan. Seltsamerweise schmilzt auch dieses bei 137° unscharf und zeigt fast die gleichen Lösungsverhältnisse, wie die von mir dargestellte Base; sie kristallisiert aber nicht wie diese in Nadeln, sondern in Blättchen Bei den ganz verschiedenen Bildungsweisen und Reaktionen beider Isomeren ist es natürlich ausgeschlossen, daß beide Körper identisch sind. Für die neue Base $C_{17}H_{20}N_4$ habe ich im Laufe meiner Untersuchungen folgende Formeln in Betracht gezogen:

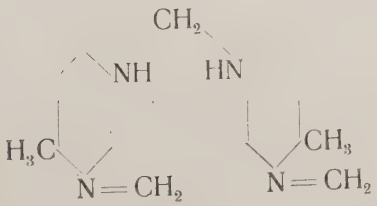
I.



II.

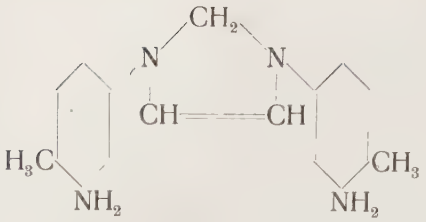


III.

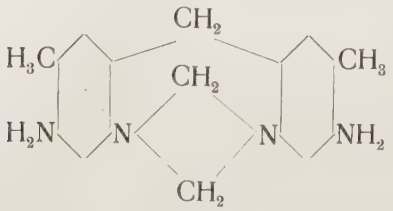


[1]) Chem. Centr. 1908 [2], 708.
Berl. Ber. **41**, 2175 [1908].

IV.



V.



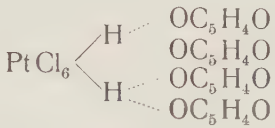
Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung des chemischen Verhaltens der Base und werde dabei die verschiedenen durch die Formeln ausgedrückten Konstitutionsmöglichkeiten diskutieren.

II. Derivate und Konstitution der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

Mit den meisten anorganischen Säuren bildet die Base gut kristallisierende Salze, und zwar werden 3 Äquivalent Säure gebunden. Diese Tatsache läßt sich so erklären, daß von den vier Amingruppen der beiden m-Toluylendiamine zwei als primäre Amingruppen erhalten geblieben, die andern beiden aber in einem Ringe gebunden sind, sodaß die basischen Eigenschaften des einen stark abgeschwächt werden. Die Annahme dieser Ringbildung wird durch später noch zu besprechende Beobachtungen gestützt. Die meisten Salze der Base sind kristallwasserfrei; nur das Sulfat enthält 4 Mol Wasser. Eigenartig ist die Zusammensetzung des Chlorplatinats, bei dem auf 4 Mol Base 3 Mol Platinchlorwasserstoffsäure kommen, also nur die Hälfte der Wertigkeiten durch Säure abgesättigt ist.

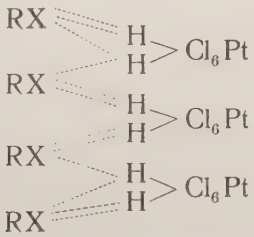
Nimmt man nach der Wernerschen Theorie an, daß die Base $C_{17}H_{20}N_4$ drei Nebenvalenzen besitzt, so binden sich diese mit den Nebenvalenzen von drei Salzsäuremolekeln zum Trichlorhydrat. Die sechs Nebenvalenzen von zwei Molekeln der Base

vereinigen sich mit sechs Nebenvalenzen von drei Molekeln einer zweibasischen Säure (Schwefelsäure, Oxalsäure). Nach Werner kann unter Umständen der Wasserstoff von Säuren auch mehr als eine Valenz betätigen. Als Beispiel möge das Chlorplatinat des Pyrons OC_5H_4O dienen, dem folgende Formel zuerkannt wird.



Darin bindet jedes Säurewasserstoffatom mit zwei Nebenvalenzen zwei Pyronmoleküle mit je einer Nebenvalenz.

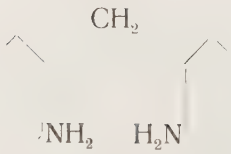
In ähnlicher Weise kann man auch die Zusammensetzung des Chlorplatinats der Base $C_{17}H_{20}N_4$ erklären. In diesem Salz kommen auf drei Moleküle Säure vier Moleküle Base. Es müssen sich demnach die sechs Säurewasserstoffatome mit je zwei Nebenvalenzen betätigen, um die zwölf Nebenvalenzen der vier Basenmoleküle zu binden. Stellt RX ein Molekül der Base mit den drei verfügbaren Nebenvalenzen dar, so erhält das Chlorplatinat der Base folgende Formel:



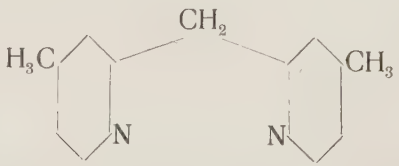
Auch der Gehalt an drei Mol Kristallwasser der Base steht mit diesen drei Nebenvalenzen im Zusammenhang. Durch diese bindet die Base drei Moleküle Wasser mit ihren Nebenvalenzen zum Trihydrat ganz nach Art der Salzbildung.

Die Base muß sowohl als Diphenylmethanderivat als auch als Schiffsche Base angesprochen werden, da sie neben verschiedenen Reaktionen, die diesen beiden Arten von Verbindungen zukommen, auch einige Reaktionen gibt, die nur unter Zugrundelegung einer beide Verbindungstypen vereinigenden Konstitutionsformel zu erklären sind.

Aus Di- oder Tetraamidoderivaten der Diphenylmethanreihe, in denen zwei Aminogruppen folgende Stellung:



einnehmen, werden durch Säuren unter Druck Derivate der Akridinreihe unter Abspaltung von einem Mol Ammoniak gewonnen. Dies sind Farbstoffe von gelber bis rotbrauner Farbe. Beim Behandeln der Base $C_{17}H_{20}N_4$ mit Säuren unter Druck wird Ammoniak abgespalten, und es bilden sich rote Substanzen von allerdings nur geringer Färbekraft. Zwar sind diese Produkte keine einheitlichen Akridinderivate, sondern amorphe Kondensationsprodukte, bei denen die Base neben der Akridinbildung Kondensationsvorgänge anderer Art mit dem Aldehyd erlitten hat. Doch beweist die Abspaltung von Ammoniak, daß die neue Base durch Säuren unter Druck ähnlich beeinflußt wird, wie Tetraamidoditolylmethan, also auch ähnlich gebaut ist und die Atomgruppierung



besitzt. Damit wären Formeln wie die oben mit III und IV bezeichneten ausgeschlossen. Daß die Bildung eines Akridinderivates der Base nicht glatt verläuft, ist ferner ein Beweis für die Annahme, daß die bei der Akridinbildung in Reaktion tretenden Stickstoffatome bei der neuen Base zwar die entsprechende Stellung einnehmen, aber irgendwie, jedenfalls durch Methylengruppen gebunden und dadurch an ihrer Reaktionsfähigkeit behindert sind.

Zum Nachweis von Schiffschen Basen aus Formaldehyd, also Verbindungen mit labil an Stickstoff gebundenen Methylengruppen, gibt es folgende Reaktionen:

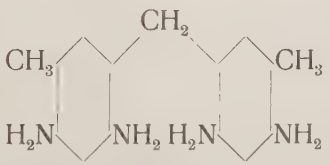
1. Spaltung durch Erhitzen mit Säuren und Nachweis des Formaldehyds durch den Geruch oder Reagenzien;
2. Kuppeln der Methylengruppen mit Carbazol zu Methylencarbazol nach E. Votocek und V. Vesely;[1])

[1]) Berl. Ber. **40**, 410 [1907].

3. Die von Tollens[1]) angegebene Phloroglucidreaktion.

Bei der neuen Base trat von diesen drei Reaktionen nur die letzte ein. Die beiden ersten verliefen negativ. Trotzdem muß aber die Base $C_{17}H_{20}N_4$ als Schiffsche Base angesprochen werden, denn auch bei manchen anderen Verbindungen, die als Schiffsche Basen gelten, glückt der Nachweis von Methylengruppen nach den beiden ersten Methoden nicht, während die Phloroglucidreaktion stets eintritt. So gibt z. B. das von Ullmann und Naef[2]) als Schiffsche Base beschriebene Anhydroformaldehyd-m-Toluylendiamin beim Erhitzen mit Säuren den Geruch nach Formaldehyd nicht. Ebenso verhalten sich die Anhydroformaldehyde von p- und o-Toluidin.

Die von mir angestellten Versuche, im Anhydroformaldehyd-m-Toluylendiamin die Methylengruppen durch Kuppeln mit Carbazol nachzuweisen, waren ebenfalls erfolglos. Anhydroformaldehydanilin gibt dagegen alle drei Reaktionen. Die Tollenssche Phloroglucidreaktion scheint demnach der einzige sichere Nachweis für labil gebundene Formaldehydreste und somit eine ganz spezifische Reaktion auf Schiffsche Basen zu sein. Bei allen stabil gebundenen CH_2-Gruppen, wie sie z. B. das Tetraamidoditolylmethan



hat, bleibt die Phloroglucidreaktion aus.

Die nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Versuche, an die Base Wasserstoff anzulagern, waren alle erfolglos. Man kann deshalb wohl mit Recht auf das Fehlen jeder reduzierbaren Gruppe in der Base schließen. Als solche kämen in Betracht Atomgruppierungen wie:

$$N-CH=CH-N \quad \text{oder} \quad N=CH_2.$$

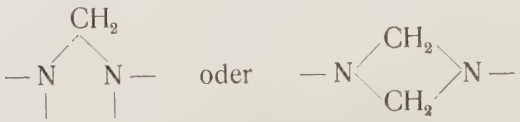
Auch die durch die letztere Gruppierung angedeutete Möglichkeit, es seien Methylengruppen durch Doppelbindungen an Stickstoffatome gebunden, muß daher als unhaltbar aufgegeben werden.

---

[1]) Berl. Ber. **32**, 2841 [1899].
[2]) Berl. Berl. **33**, 913 [1900].

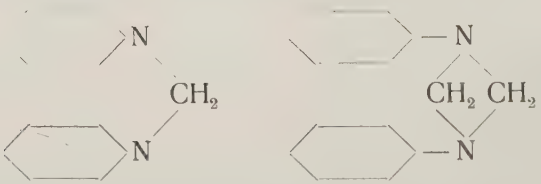
Das soeben geschilderte verschiedenartige Verhalten der unter dem Namen „Schiffsche Basen“ zusammengefaßten Kondensationsprodukte von Arylaminen und Formaldehyd ist meiner Meinung nach eine Folge verschiedener Bindungen der CH_2-Gruppen mit den Stickstoffatomen. Von diesem Gesichtspunkte aus lassen sich alle Schiffsche Basen in zwei Gruppen gliedern.

1. Verbindungen, bei denen eine Methylengruppe durch Doppelbindung an ein Stickstoffatom gebunden ist; sie enthalten also die Atomgruppe $-N=CH_2$;
2. Verbindungen, bei denen Methylengruppen durch einfache Bindungen an zwei Stickstoffatome gebunden sind. Ihnen kommt folgende Atomgruppe zu:



An Verbindungen der ersten Art läßt sich Wasserstoff anlagern, während dies bei solchen der zweiten Art ausgeschlossen ist. Doppelbindung nimmt man bisher nur bei Kondensationsprodukten aus einem Mol Amin mit einem Mol Formaldehyd an und legt diesen folgende Strukturformel zu Grunde:

Dagegen erkennt man den Verbindungen, die durch Reaktion von zwei Molekülen des Amins mit einem oder auch mit zwei Mol Formaldehyd entstanden sind, folgende Konstitution zu:

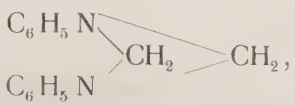


Nach der verschiedenen Bindungsart und den damit zusammenhängenden verschiedenen Eigenschaften kann man die Schiffschen Basen vielleicht in monomolekulare oder ungesättigte und in dimolekulare oder gesättigte einteilen. Die neue Base $C_{17}H_{20}N_4$ wäre demnach eine gesättigte oder intra-dimolekulare Schiffsche Base.

Oben habe ich schon erwähnt, daß die Base $C_{17}H_{20}N_4$ von heißen Säuren, besonders von Mineralsäuren und Essigsäure äußerst leicht angegriffen wird unter Bildung von roten, amorphen, jedenfalls hochmolekularen Kondensationsprodukten. Durch ihr Auftreten wurde das Arbeiten mit der Base oft sehr erschwert. Nur Ameisensäure wandelt sie auch bei längerem Kochen fast nicht in solche rote Substanzen um, sondern liefert wohldefinierte Formylderivate. Jedenfalls greifen die erstgenannten Säuren zuerst die Methylengruppen an und spalten dann erst Ammoniak ab. Diese Erscheinung ist bei den Schiffschen Basen bereits bekannt. S. Kulotow[1]) berichtet, daß Phenylmethylenamin

$$C_6H_5N = CH_2$$

oder das polymere Dimethylendiphenyldiamin



$$C_6H_5N \quad CH_2 \quad CH_2,$$

$$C_6H_5N$$

die nach Pratesi[2]) neben anderen Produkten aus Formaldehyd und Anilin entstehen, mit Säuren, besonders Salz- und Essigsäure, zunächst klare Lösungen geben, die sich aber sehr bald rot färben, trüben und einen sich gleichfalls rot färbenden Niederschlag ausscheiden. Sehr eigentümlich ist es, daß die Base $C_{17}H_{20}N_4$ bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf nicht wesentlich verändert wird.

Von den vier in dem Molekül der Base enthaltenen Stickstoffatomen sind zwei in Form primärer Aminogruppen vorhanden. Das ließ sich leicht durch quantitative Diazotierung nachweisen. Schon durch diese Tatsache wird die auf Seite 15 mit in Rücksicht gezogene Formel III ausgeschlossen. Da ich dann für möglich hielt, daß an die beiden anderen Stickstoffatome je eine Methylengruppe durch Doppelbindung angelagert sei (Formel I und II), so lag es nahe, zu versuchen, diese CH_2-Gruppen durch Erhitzen mit Säuren abzuspalten. Indessen wurde auch nach kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure der Verbrauch an Natriumnitrit nicht größer.

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1885. I. 229—250. Ref. Berl. Ber. **18**, 610 [1885].

[2]) Gaz. chim. IV. 1884, H. 7/8. 351. Ref. Berl. Ber. **18**, 71 [1885].

Die Diazoniumsalzlösung der Base läßt sich in alkalischer Lösung mit zwei Mol β-Naphtol zu einem roten und mit zwei Mol Phenol zu einem orangefarbenen Farbstoffe kuppeln.

Der primäre Charakter der beiden freien Amingruppen wurde ferner noch durch die Bildung einer ganzen Reihe Derivate bestätigt. Die Darstellung dieser Verbindungen machte sich auch deswegen nötig, um über die Art der Bindung des Wassers, das sich in vielen Derivaten der Base zeigte, Klarheit zu schaffen. Auf das eigenartige Verhalten der wasserhaltigen Substanz soll aber später im Zusammenhange eingegangen werden.

Sowohl mit Benzaldehyd als auch mit Salicylaldehyd gibt die Base in alkoholischer Lösung gut kristallisierende Schiffsche Basen. Und zwar verbinden sich in beiden Fällen zwei Mole Aldehyd mit einem Mol der Base unter Austritt von zwei Mol Wasser

$$C_{17}H_{20}N_4 + 2\,C_6H_5 \cdot CHO \rightarrow C_{17}H_{16}(N{=}CH \cdot C_6H_5)_2 + 2\,H_2O$$

$$C_{17}H_{20}N_4 + 2\,C_6H_5{<}\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} \rightarrow C_{17}H_{16}(N{=}CH\,C_6H_4\,OH)_2 + 2\,H_2O.$$

Es entsteht jedesmal nur ein Verkettungsprodukt, das beim Erhitzen mit verdünnten Säuren neben den Aldehyden die ursprüngliche Base liefert. Bei dieser Aufspaltung wird die Base nicht weiter verändert. Die an die primären Aminogruppen gebundenen Aldehydreste werden glatt abgespalten; die Bindungen zwischen den Methylengruppen und den beiden anderen Stickstoffatomen bleiben aber unberührt. Es scheint mir das ebenfalls ein bündiger Beweis gegen die Annahme der Atomgruppierung $N{=}CH_2$ in der Base $C_{17}H_{20}N_4$ zu sein. Diese Gruppen hätten beim Erwärmen mit Säuren glatt abgelöst werden müssen.

Weiter bestätigt das Verhalten des Acetylderivates das Vorhandensein von zwei primären Aminogruppen in der Base. Dieses bildet sich beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und müßte nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_{17}H_{20}N_4 + 2\begin{matrix}CH_3\,CO\\CH_3\,CO\end{matrix}{>}O \rightarrow C_{17}H_{16}N_4(CO\,CH_3)_4 + 2\,H_2O$$

Bei der Analyse ergab diese Verbindung Werte, die zu der Formel $C_{17}H_{16}N_4(CO\,CH_3)_4 \cdot H_2O$ stimmen. Daß die Substanz aber wirklich ein Tetracetyl-Derivat der Base $C_{17}H_{20}N_4$ und nicht eines Hydrolysierungsproduktes ist, zeigte die Aufspaltung mit

Schwefelsäure. Dabei erhielt ich in quantitativer Ausbeute vier Moleküle Essigsäure und die Base $C_{17}H_{20}N_4$ mit all ihren charakteristischen Eigenschaften. Daß die Verseifung und deshalb vielleicht auch die Acetylierung stufenweise erfolgt, wird bewiesen durch das Auftreten eines Monoacetyl-Derivates bei unvollständiger Spaltung.

Die Versuche, durch Kochen der Base mit Eisessig Acetylderivate darzustellen, scheiterten, da die kondensierende Wirkung der Essigsäure gegenüber der Base viel stärker ist als die acetylierende.

Bei der Formylierung der Base durch konzentrierte Ameisensäure entstehen zwei Formylderivate. Zunächst fällt aus der noch stark sauren Lösung das dem Tetracetylderivat entsprechende und gleichfalls ein Mol Wasser enthaltende Tetraformylderivat aus. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich indifferent. Aus dem ameisensauren Filtrate der Tetraformylverbindung läßt sich durch Alkalien ein gut kristallisierendes Diformylderivat erhalten, das frei von Wasser ist.

$$C_{17}H_{20}N_4 + 2\,HCOOH \longrightarrow C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2\,HCO + 2\,H_2O.$$

Bei beiden Körpern läßt sich durch quantitative Verseifung der Formylgehalt bestimmen und die Base $C_{17}H_{20}N_4$ zurückgewinnen.

Sehr mannigfach sind die Reaktionsprodukte, die bei der Benzoylierung der Base mit Benzoylchlorid in Pyridin aufgefunden wurden. Außer drei verschiedenen Benzoylderivaten der Base bildet sich dabei noch ein amorpher rosafarbener Körper, der halogenhaltig ist und beim Erwärmen mit Alkalien Pyridin abspaltet. Von den drei Benzoylierungsprodukten der Base sind zwei Dibenzoylderivate, das dritte ist ein Tribenzoylderivat. Die beiden Dibenzoylverbindungen enthalten Wasser, das sich aber beim Schmelzen austreiben läßt. Sie unterscheiden sich durch die Kristallformen und die Schmelzpunkte sowohl der wasserhaltigen wie der entwässerten Kristalle.

Das Tribenzoylderivat ist wasserfrei. Ob die dritte Benzoylgruppe an den Stickstoff einer der beiden Aminogruppen gebunden ist, oder ob sie ein anderes Wasserstoffatom substituiert, habe ich nicht festgestellt.

Die primären Aminogruppen der Base lassen sich sehr glatt durch Hydroxylgruppen ersetzen, wenn man die Base diazotiert und die wässrige Lösung des Diazoniumsalzes verkocht.

$$C_{17}H_{16}N_6\begin{matrix}Cl\\ \\ Cl\end{matrix} + 2HOH \longrightarrow C_{17}H_{16}N_2 \cdot 2OH + 2N_2 + 2HCl.$$

Es entsteht dabei ein zweiwertiges Phenol, das sowohl saure als auch noch basische Eigenschaften besitzt. Es ist als Phenol in Alkalien leicht löslich und liefert andrerseits mit Säuren gut kristallisierende Salze, in denen es als einsäurige Base auftritt. Durch den Ersatz der beiden NH_2-Gruppen ist also aus der dreisäurigen Base eine einsäurige geworden, und diese Tatsache stützt die Annahme, daß die dritte Wertigkeit der Base durch die zwei mit Kohlenwasserstoffgruppen zu einem Ringe vereinigten Stickstoffatome verursacht wird. Das Diol kristallisiert mit zwei Mol Wasser, das vollständig erst beim Schmelzen abgegeben wird. Eines dieser Mole ist durch ein Mol Methylalkohol ersetzbar.

Wird das Diol nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert, so entsteht ein wasserhaltiges Tribenzoylderivat, das sein Wasser beim Schmelzen vollständig abgibt. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es ganz indifferent. Zwei der Benzoylgruppen ersetzen die Wasserstoffatome der beiden Phenylhydroxyle. Über die Art der Bindung des dritten Benzoyls (vgl. das Tribenzoylderivat der Base $C_{17}H_{20}N_4$, Seite 23), habe ich vorläufig noch keine Untersuchungen anstellen können.

Versuche, die primären Aminogruppen durch Wasserstoffatome zu ersetzen[1]), um so zu der Muttersubstanz $C_{17}H_{18}N_2$ der Base $C_{17}H_{20}N_4$ zu gelangen, wurden nach verschiedenen Methoden unternommen; sie hatten aber alle keinen rechten Erfolg. Die Reduktion der Diazoniumsalzlösung der Base durch Zinnchlorür in alkalischer Lösung ergab zwar neben großen Mengen einer zinnhaltigen verharzten Masse eine basische Substanz. Aber die Ausbeute war so gering, daß weitere Versuche aufgegeben werden mußten.

Versuche mit gasförmiger salpetriger Säure und mit Äthylnitrit ergaben rote amorphe Kondensationsprodukte.

Wird die Base in schwefelsaurer alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit bei Siedetemperatur diazotiert und verkocht, so ist lebhafte Stickstoffentwicklung und Geruch nach Acetaldehyd wahrzunehmen. Es entsteht wiederum in ganz minimalen Mengen

[1]) Berl. Ber. **22**, 587 [1889].

die gleiche basische Substanz wie beim Reduzieren mit Zinnchlorür; als Hauptreaktionsprodukte bilden sich aber daneben drei gut kristallisierende farblose Substanzen, die mit D I, D II und D III bezeichnet wurden. Von diesen Körpern verhalten sich zwei gegen Säuren und Alkalien indifferent, nur D II gibt beim Erwärmen mit Natronlauge eine rote Lösung. Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung führen bei D I zu der Formel $C_{19}H_{20}O_4N_4$, die nur unter der Annahme zu erklären ist, daß aus der Base die beiden primären Amingruppen abgespalten, dafür aber zwei Nitrogruppen eingeführt werden, und daß eine Äthylgruppe für Wasserstoff eintritt oder die zwei Methylene durch Äthylene (aus dem Acetaldehyd entstanden) ersetzt werden. Für D II ergibt sich die Formel $C_{17}H_{16}O_4N_4$. Ihre Entstehung ist so zu erklären, daß in der Base $C_{17}H_{20}N_4$ zwei Aminogruppen abgespalten werden und zwei Nitrogruppen eintreten. D III entstand nur in geringen Mengen; eine eingehendere Untersuchung konnte deshalb nicht ausgeführt werden.

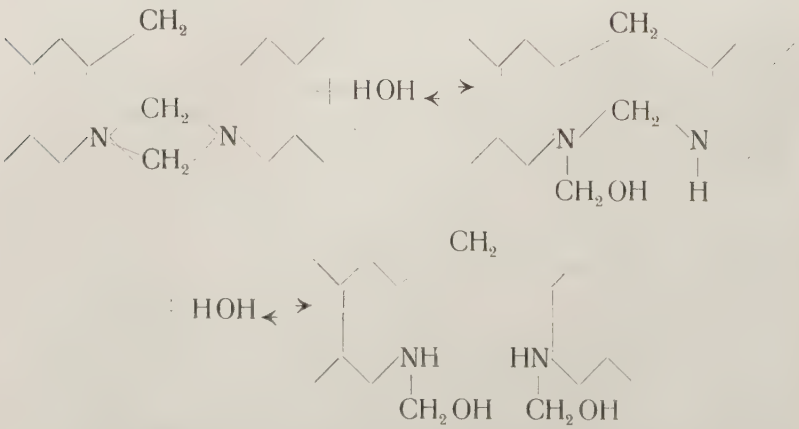
Durch Reduktion von D I und D II mit alkoholischem Schwefelammonium entstanden aus den indifferenten Körpern basische Substanzen. Es gelang zwar nicht, die beiden angenommenen Nitrogruppen in diesen Verbindungen durch quantitative Bestimmung einwandfrei nachzuweisen, aber die bei D I ca. 25% und bei D II ca. 50% betragende Reduktionsfähigkeit durch Titantrichloridlösung spricht deutlich für die Richtigkeit der Annahme von NO_2-Gruppen. Es sind auch in der Literatur schon eine ganze Reihe von Nitrokörpern beschrieben, deren Nitrogruppen überhaupt nicht[1]) oder nur teilweise[2]) reduzierbar sind, wohl infolge sterischer Hinderung. Auch die Rotfärbung der alkalischen Lösung von D II möchte ich als Beweis für das Vorhandensein von Nitrogruppen anführen. Nach Hantzsch und Kissel[3]) gehen neutrale, indifferente primäre und sekundäre echte Nitrokörper unter Vermittlung eines primär entstehenden Additionsproduktes von Natriumhydrat in die Isonitrokörper über, die in Alkalien rote Lösung geben. Ebenso bilden nach V. Meyer[4]) gewisse Dinitro- und die symmetrischen Trinitrokörper der aromatischen Reihe mit Alkali unter Addition von Natriumhydrat

[1]) Berl. Ber. **23**, 714 [1890].
[2]) Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, S. 923.
[3]) Berl. Ber. **32**, 3137 [1899].
[4]) Berl. Ber. **27**, 3154 [1894].

intensiv rote Salze der Nitrosäuren. Eine weitergehende Untersuchung dieser Nitrokörper mußte unterbleiben, da sie zuweit von meiner eigentlichen Aufgabe abführte und auch keine wesentlichen Aufklärungen über die Konstitution der zu untersuchenden Base erwarten ließ.

Die tertiäre Natur der beiden anderen Stickstoffatome der Base geht aus ihrer Unfähigkeit mit salpetriger Säure zu reagieren hervor. Aus dem Jodmethylate der Base selbst läßt sich kein Schluß ziehen, da die beiden Jodatome jedenfalls als Methyljodid neben zwei substituierten CH_3-Gruppen an die beiden primären Aminogruppen angelagert sind. Dagegen spricht das aus dem Diol der Base durch eine Anlagerung von Jodmethyl erhaltene Jodmethylat für die Anwesenheit tertiärer Stickstoffatome. Daß sich nur ein CH_3I addieren läßt, ist durchaus nicht auffällig, wenn man sich die beiden Stickstoffatome in einem Ringe stehen denkt. Durch die Ringbildung sind die basischen Eigenschaften des einen Stickstoffatoms stark abgeschwächt worden.

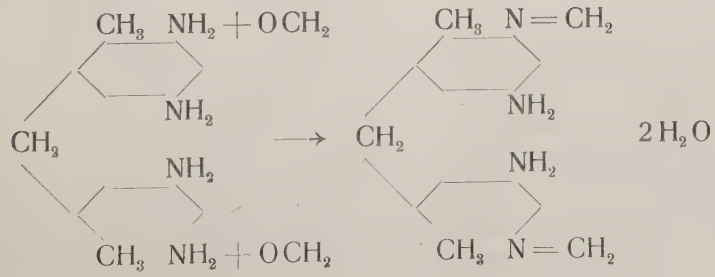
Das von vielen Derivaten der Base angelagerte Wasser halte ich für Konstitutionswasser, das nicht wie das Kristallwasser der Base selbst durch Nebenvalenzen an diese gebunden ist, sondern das sich unter Bindungsänderung an den Viererring anlagert und bei starkem Erhitzen wieder abspaltet; etwa nach folgendem Schema:



Zur Begründung dieser Ansicht möchte ich Folgendes anführen. Das Wasser tritt in ein und zwei Molekülen auf und ist in verschiedenen Derivaten verschieden fest gebunden. Es entweicht allmählich bei Steigerung der Temperatur; vollständig

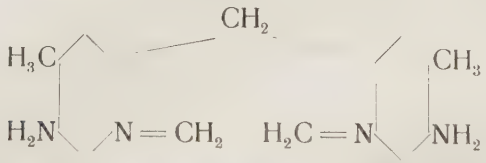
verschwindet es erst beim Schmelzen der Substanzen. Es ist deshalb aus Derivaten, die nicht ohne Zersetzung schmelzen (wie das Tetracetyl- und Tetraformylderivat) nicht ganz zu entfernen. Ferner geben alle diese wasserhaltigen Derivate der Base die Phloroglucidreaktion entweder garnicht, oder es tritt dabei nur schwache Rotfärbung ein. Es muß also an den Methylengruppen, die diese Reaktion der Base $C_{17}H_{20}N_4$ verursachen, in den wasserhaltigen Derivaten eine Veränderung stattgefunden haben. Die Methylengruppen können dabei aber nicht zerstört, sondern nur an ihrer Reaktionsfähigkeit gehindert worden sein. Denn die aus den wasserhaltigen Derivaten wie z. B. aus dem Tetracetyl- und Tetraformylderivat der Base durch Abspaltung der Acetyl- bezw. Formylgruppen zurückgewonnene Base $C_{17}H_{20}N_4$ gibt die Phloroglucidreaktion wie vor der Acetylierung bezw. Formylierung. Immerhin ist es möglich, daß in einzelnen Derivaten mit zwei Molekülen Wasser das eine als Konstitutionswasser und das andere als Kristallwasser vorhanden ist. Dafür spricht vielleicht die Tatsache, daß das zwei Mol Wasser enthaltende Diol $C_{17}H_{18}O_2N_2$ beim Umkristallisieren aus Methylalkohol Kristalle gibt, die ein Mol Wasser und ein Mol Methylalkohol enthalten. Demnach wäre das Kristallwasser durch Kristallalkohol ersetzt, während das Konstitutionswasser in der Verbindung geblieben ist.

Für die Base kamen fünf Konstitutionsformeln in Betracht (vgl. S. 15). Davon müssen vier nach den Ergebnissen der Untersuchung der Base und ihrer Derivate verworfen werden, während die fünfte an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Zunächst wurde angenommen, daß bei der Kondensation von m-Toluylendiamin mit Formaldehyd Tetraamidoditolylmethan gebildet wird. An dieses lagern sich nach Art der Bildung von Schiffschen Basen zwei Aldehydreste durch Doppelbindung an zwei Aminogruppen unter Wasserabspaltung an. Die Reaktion und die Strukturformel wäre dann folgende:



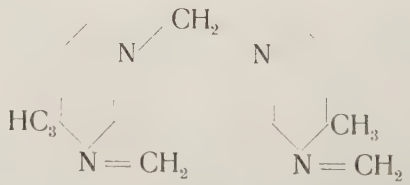
Diese Formel läßt sich aber nicht für die Base aufrecht erhalten. Schon der Umstand, daß es sich um eine dreisäurige Base handelt, bereitet Schwierigkeiten; denn von den vier Stickstoffatomen stehen je zwei in ganz gleichwertigen Atomgruppen. Auch wäre beim Behandeln mit Säure unter Druck ein reines Akridinderivat zu erwarten, das unter quantitativer Abspaltung von 1 Mol Ammoniak gebildet wird. Ferner ist ein Grund für die Anlagerung von nur einem Methyljodid an das Diphenol der Base nicht einzusehen. Vor allem aber müßte die Base, sollte sie die obige Struktur besitzen, ein Reduktionsprodukt liefern. Sie müßte auch als ungesättigte, monomolekulare Schiffsche Base alle drei Reaktionen auf Schiffsche Basen geben. Trotz vieler Versuche gelangen aber beide Nachweise nicht.

Aus den gleichen Gründen mußte auch Formel II



verworfen werden. Sie unterscheidet sich von Formel I nur durch die Stellung der Methylenstickstoffgruppen. Ein Vorzug dieser Formel gegenüber Formel I wäre, daß sie eine Erklärung für die nicht glatt verlaufende Akridinbildung geben könnte.

Nach Formel III

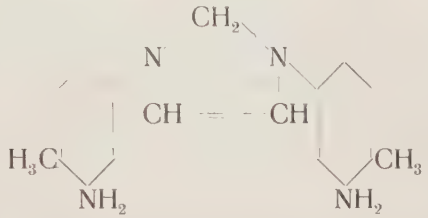


müßte die Base eine ungesättigte, monomolekulare Schiffsche Base eines Diimids vom m-Toluylendiamin sein. Gegen die Annahme einer derartigen Konstitution der Base spricht aber neben anderen Tatsachen besonders das Fehlen der beiden primären Aminogruppen und das Vorhandensein von reduzierbaren Doppelbindungen.

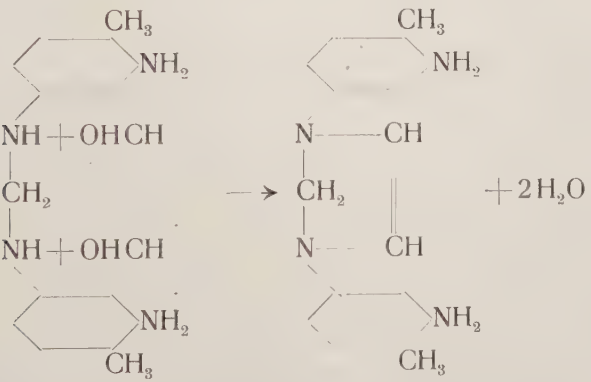
Als vierte Formel für die neue Base kam die von Fredrik Liljeblad[1]) für seine bei der Umlagerung von Methylen-di-

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1905.

p-tolylimid mit salzsaurem p-Toluidin erhaltene Base, aufgestellte Strukturformel in Betracht. Nach dieser müßte meine Base folgendermaßen gebaut sein.



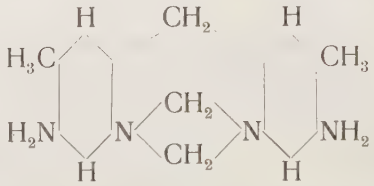
Nach Liljeblads Annahme hätte sich dann zunächst das Methylen-di-aminotolylimid gebildet, das mit freiem Formaldehyd unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten wäre.



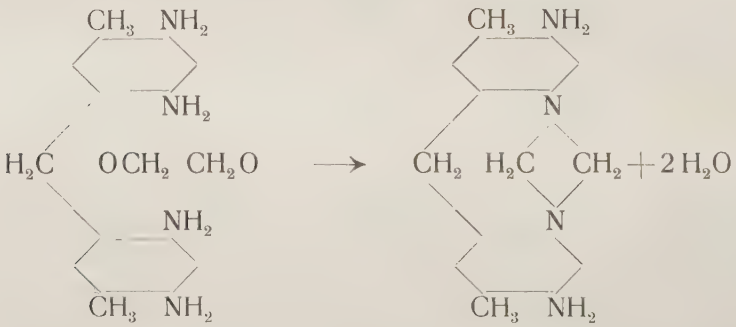
Erscheint schon die Imidbildung in saurer Lösung sehr unwahrscheinlich, so sprechen doch noch weit mehr die Eigenschaften der Base selbst gegen diese Konstitutionsformel. Nach ihr läßt sich zwar leicht die Dreiwertigkeit der Base erklären, indem man annimmt, daß die basischen Eigenschaften von einem der beiden tertiären Stickstoffatome durch das in demselben Fünferringe stehende andere N-Atom stark abgeschwächt sind. Die Wasseranlagerung läßt sich allerdings an den beiden durch Doppelbindung verbundenen Atomgruppen sehr gut denken und wird durch viele Analoga in der Literatur gestützt. Aber als gewichtige Gründe sprechen gegen diese Liljebladsche Formel folgende Umstände. Die Phloroglucidreaktion ist mit dieser Formulierung unvereinbar und wird bei der Liljebladschen Base auch nicht erhalten. Ferner müßte die Base einen Reduktionskörper und beim Abspalten der beiden primären Amingruppen die Liljebladsche Base vom Schmelzpunkt 158° geben. Beide Ver-

bindungen ließen sich aber nicht auffinden. Außerdem wäre die große Empfindlichkeit der neuen Base gegen Säuren, nach dem Verhalten der Liljebladschen Base geurteilt, ganz ungerechtfertigt.

Als Konstitutionsformel, die den Forderungen aller Eigenschaften der Base und ihrer Derivate genügt und für alle Reaktionen ohne Zwang eine Erklärung gibt, möchte ich die Formel V vorschlagen:



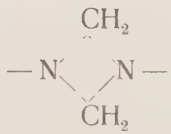
Man kann sich die Entstehung der Base nach dieser Formel erklären, wenn man annimmt, daß sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zunächst ganz normal Tetraamidoditolylmethan bildet. Dieses geht aber sofort durch Anlagerung von freiem Formaldehyd unter Wasserabspaltung in eine gesättigte, dimolekulare Schiffsche Base über.



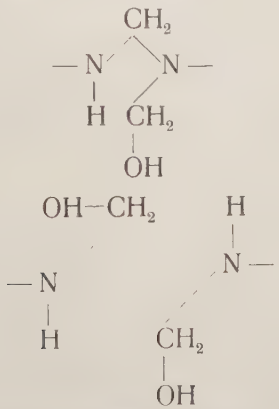
Nach dieser Formel ist die Dreiwertigkeit der Base leicht verständlich. Zwei Basizitäten werden durch die beiden primären Aminogruppen und die dritte durch den Viererring abgesättigt. Von den drei nach der Wernerschen Theorie anzunehmenden Nebenvalenzen sitzen also zwei an den beiden primären Aminogruppen und die dritte am Viererringe. Die Salzbildungen und die damit augenscheinlich zusammenhängende Hydratbildung der Base lassen sich durch diese Formulierung erklären. Die Phloroglucidreaktion wird durch das Vorhandensein von zwei labil an Stickstoff gebundenen Methylengruppen bewirkt. Ebenso findet die Unfähigkeit der Base, Wasserstoff anzulagern, durch das Fehlen

jeder Doppelbindung ihre Erklärung. Die leichte Kondensationsfähigkeit der Base wird durch die Methylengruppen verursacht; und für die Fähigkeit der Base, Ammoniak abzuspalten, spricht die Stellung zweier, wie im Tetraamidoditolylmethan angeordneter Stickstoffatome. Neben zwei primären sind zwei tertiäre Amingruppen vorhanden, wie es die Versuchsergebnisse fordern.

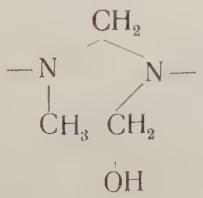
Die Anlagerung von Wasser in den meisten Derivaten der Base läßt sich folgendermaßen erklären: In dem Viererringe

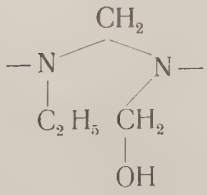


tritt unter noch nicht näher aufgeklärten Reaktionsbedingungen an eine oder auch an beide CH_2-Gruppen Hydroxyl und an eines oder beide Stickstoffatome Wasserstoff. Dabei wird die Bindung zwischen N und CH_2 gelöst.

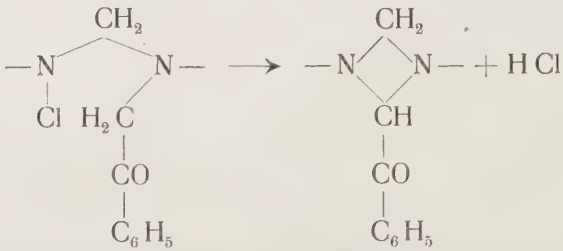


Bei erhöhter Temperatur, besonders aber im Schmelzfluß wird das Wasser unter Schließung der ursprünglichen Bindung wieder abgespalten und der normale Körper zurückgebildet. In gleicher Weise kann man sich statt Wasser Methyl- oder Äthylalkohol angelagert denken, mit denen mehrere Derivate der Base gut ausgebildete Kristalle geben.





Das Vorhandensein der dritten Benzoylgruppe im Benzoylderivat der Base und besonders im Diol der Base läßt sich vielleicht auch auf diese Art erklären. Wie sich bei der Benzoylierung in Pyridin das Benzoylchlorid lose an das Pyridin anlagert, so bildet sich zunächst die labile Additionsverbindung, die aber unter Abspaltung von Salzsäure in das stabile Benzoylderivat übergeht.



Allerdings kann ich als einzigen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme nur das Fehlen der Phloroglucidreaktion auch bei dem wasserfreien Tribenzoylderivat der Base anführen.

Als analogen Anlagerungsvorgang kann man die Darstellung von Cyanmethylanthranilsäure durch Anlagerung von Blausäure an Methylenanthranilsäure nach einem Verfahren der Mühlheimer Farbwerke[1]) betrachten,

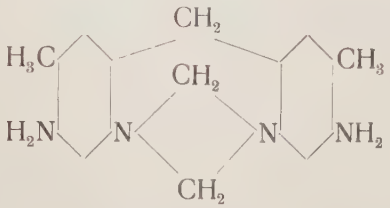
wie überhaupt die Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser und Alkoholen an doppelt gebundenen Atomgruppen.

Versuche, die Base $C_{17}H_{20}N_4$ durch Kondensation von Tetraamidoditolylmethan mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung darzustellen, führten zu keinem Erfolge. Doch wird dadurch die Annahme, daß die neue Base als Schiffsche Base des Tetraamidoditolylmethans aufzufassen ist, durchaus nicht hinfällig. Verlaufen doch die Reaktionen zwischen zwei Stoffen, von denen sich der eine erst bildet, also in statu nascendi auf den zweiten einwirkt, meist ganz anders, als wenn beide Stoffe fertig gebildet zur Reaktion gelangen. Andrerseits kann man aber durch den negativen Verlauf dieser Versuche auch zu dem Schlusse kommen, daß die Base $C_{17}H_{20}N_4$ nicht aus fertig gebildetem Tetraamido-

[1]) Chem. Centr. 1901. I. 486. D. R. P. 117924.

ditolylmethan durch Einschiebung von $<\!\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>$ gebildet wird, sondern daß die Bildung des Systems $-N<\!\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>N-$ schon in einer früheren Phase der Reaktion vor sich geht.

Aus meinen Untersuchungen geht also mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die neue Base $C_{17}H_{20}N_4$ eine gesättigte, dimolekulare Schiffsche Base des Tetraamidoditolylmethans darstellt, die nach der Strukturformel V



gebaut ist. Man kann demnach diese Verbindung vielleicht als gesättigtes Dianhydroformaldehyd-Tetraamidoditolylmethan oder unter besonderer Benennung des Viererringes als Cyklodimethylendiimin-Diamidoditolylmethan bezeichen.

C. Experimenteller Teil.

I. Darstellung der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

Kondensation von m-Toluylendiamin und Formaldehyd in 5%iger Schwefelsäure.

Bei der Darstellung der neuen Base wurden m-Toluylendiamin und Formaldehyd in demselben Mengenverhältnisse genommen, wie es die Vorschriften zur Darstellung von Tetraamidoditolylmethan und seines Benzylderivates[1]) verlangen; das Flüssigkeitsvolumen wurde aber viel größer gewählt. Da die Ausbeute an reiner Base recht gering war, wurde mit möglichst großen Mengen gearbeitet. Als Ausgangsmaterial benutzte ich technisches m-Toluylendiamin der Badischen Anilin- und Sodafabriken und das der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. Beiden Firmen möchte ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung des Materials meinen Dank aussprechen.

244 g m-Toluylendiamin wurden in einem Glasstutzen in 7 l 5%iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung färbte sich allmählich dunkelbraun bis schwarz. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden unter gutem Rühren 75 g einer 39%igen Formaldehydlösung langsam zugesetzt. Dabei war keine sichtbare Veränderung der Lösung zu bemerken. Nach ein- bis eineinhalbtägigem Stehen wurde die Kondensation als beendet angesehen und das Reaktionsprodukt mit Ammoniak fraktioniert gefällt.

Dabei schieden sich zunächst dunkelbraune Flocken aus, die auf dem Filter gesammelt und getrocknet wurden. Das Gewicht dieser Substanz betrug etwa 3—5 g. In Alkohol war sie fast unlöslich; sie verkohlte beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Es

[1]) D. R. P. 52324 u. D. R. P. 141297.

scheint sich dabei hauptsächlich um harzige Oxydationsprodukte des m-Toluylendiamins und der neuen Base zu handeln.

Die zweite Fällung, die auf weiteren Ammoniakzusatz erschien, war etwas heller als die erste; sie löste sich schon leichter in Alkohol, schmolz aber auch nur teilweise. Von den 3—4 g, die diese Fällung ausmachten, war noch ein großer Teil Verunreinigungen und wenig der neuen Base.

Bei der dritten Fällung wurde dann so lange Ammoniak zugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer reagierte. Es zeigte sich nämlich, daß die Ausscheidung der neuen Base bei diesem Punkte schon beendet war, ein Überschuß an Ammoniak aber nur das Filtrieren unnötig erschwerte. Diese dritte und Hauptfraktion war ein gelbbraunes kristallines Pulver, das nach dem Absitzen filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Die Ausbeute an diesem Rohmateriale betrug im Durchschnitt 120—130 g.

Die schwach grüngelb gefärbte Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeengt. Dabei schied sich ein schwarzbraunes Öl ab, das beim Erkalten erstarrte, und das mit rotbrauner Farbe von Äther gelöst wurde. Beim Verdampfen des Äthers schieden sich nadelförmige Kristalle aus, die in Alkohol und Wasser leicht löslich waren und nach der Reinigung bei 99° schmolzen. Dieser Körper war also unverändertes m-Toluylendiamin, und zwar erhielt man davon gewöhnlich 70—80 g zurück; das sind ungefähr 30% des angewandten m-Toluylendiamins.

Reindarstellung der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

Die gelbbraune Substanz der dritten Fällung (120—130 g) wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade mit der halben Gewichtsmenge absoluten Alkohols kräftig durchgeschüttelt; dann wurde filtriert, wobei ein hellbraun bis grau gefärbtes Pulver zurückblieb (60—65 g). Das Filtrat sah tiefschwarz aus und hinterließ beim Vertreiben des Alkohols eine schwarze klebrige Masse. Der hellbraune, in wenig Alkohol unlösliche Rückstand wurde dann durch die fünf- bis sechsfache Menge seines Gewichts absoluten Alkohols auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Beim Versetzen der Lösung mit der doppelten Menge heißen Wassers schied sich die neue Base in seidenglänzenden prismatischen Nadeln, oft zu Büscheln vereint, aus, war aber gewöhnlich noch schwach braun gefärbt. Rein weiß wurde sie erhalten, wenn man ihre stark

verdünnte salzsaure Lösung in der Kälte kräftig mit Tierkohle durchschüttelte und vorsichtig mit Ammoniak versetzte. Die Substanz fiel dann in rein weißen Prismenskeletten aus. Jedes Erwärmen der salzsauren Lösung beim Behandeln mit Tierkohle bewirkte sofort eine starke Gelbfärbung sowohl der Lösung wie auch der festen Substanz. Schließlich wurde dann die Base nochmals aus Alkohol umkristallisiert.

Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt sie zwischen 135° und 140° unter Aufschäumen, wird dann aber bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 227—230°. Wird die Base vorsichtig, womöglich unter Luftabschluß, um eine leicht eintretende Bräunung zu vermeiden, bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, so zeigt sie einen beträchtlichen Gewichtsverlust und schmilzt nun glatt bei 233° zur gelbroten Flüssigkeit. Die Ausbeute an reiner Base vom Schmelzpunkt 233° betrug im Durchschnitt 30—35 g; das sind 11—13 % des Ausgangsmaterials.

Bestimmung der Kristallflüssigkeit der Base.

Wurde die bei 233° schmelzende Substanz erneut aus Alkohol umkristallisiert, so zeigte sie wieder den doppelten Schmelzpunkt, der demnach durch das Vorhandensein von Kristallwasser oder Kristallalkohol verursacht sein mußte. Es wurden daher 5 g dieser Substanz in einem kleinen Destillierkolben bis auf 110° erwärmt, wobei etwa ein halber ccm einer neutral reagierenden, geruchlosen Flüssigkeit überging. Die Jodoformreaktion auf Alkohol trat nicht ein; die Base enthält also Kristallwasser, das die wasserfreie Base aus dem nie ganz wasserfreien Alkohol an sich reißt.

Kristallwasserbestimmung.

1,2519 g Sbst. verloren bei 110° 0,1991 g an Gewicht
0,2621 g „ „ „ „ 0,0420 g „ „
0,2705 g „ „ „ „ 0,0436 g „ „

$C_{17}H_{20}N_4 \cdot 3\,H_2O$ Ber. H_2O: 16,17 %
Gef. H_2O: 15,9 %; 16,03 %; 16,12 %.

Die bei 110° vom Kristallwasser befreite Substanz löst sich in der Wärme leicht in Chloroform und Nitrobenzol, etwas schwerer in Toluol und fällt aus allen diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in prismatischen Blättchen aus, die sofort den Schmelzpunkt 233°

haben. Außer in den schon genannten organischen Lösungsmiteln löst sich die Base noch sehr leicht in Chinolin, Pyridin und geschmolzenem Naphtalin, beim Erwärmen auch in Methylalkohol und Benzol, aber nur ganz wenig in Äther und in Wasser. In Mineralsäuren und organischen Säuren ist die Base äußerst leicht löslich, während sie ganz unlöslich in Alkalien ist, von denen sie auch bei längerem Kochen nicht angegriffen wird.

Zur Analyse wurde die wasserfreie Substanz vom Schmelzpunkt 233° verwandt. Die Analysenwerte waren folgende:

0,1578 g Sbst.: 0,4198 g CO_2; 0,1042 g H_2O
0,1725 g „ 0,4586 g CO_2; 0,1176 g H_2O
0,1960 g „ 0,5198 g CO_2; 0,1255 g H_2O
0,1793 g „ 0,4774 g CO_2; 0,1159 g H_2O
0,1589 g „ 28,2 ccm N (20°, 748 mm)
0,1423 g „ 25,6 ccm N (20°, 736 mm)
0,1516 g „ 26,4 ccm N (19°, 756 mm)
0,1759 g „ 31,1 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{17}H_{20}N_4$:

Ber. C	72,85	Gef. C	72,56	72,51	72,33	72,62.
„ H	7,15	„ H	7,39	7,28	7,17	7,23.
„ N	20,00	„ N	20,34	20,29	20,25	20,41.

Versuche, die Ausbeute an der neuen Base zu vergrößern.

Da bei den Kondensationen nach der angegebenen Methode immer nur verhältnismäßig wenig von der Base $C_{17}H_{20}N_4$ entstand, wurden verschiedene Versuche gemacht, um die Ausbeute zu verbessern. Zunächst wurde die Dauer der Reaktion geändert, indem sie auf einen halben Tag verkürzt und bis zu drei Tagen verlängert wurde. Die Ausbeute blieb aber dabei angenähert die gleiche. Dann wurde die Konzentration der Schwefelsäure verringert und vergrößert, sodaß in 3%iger und 9—10%iger Schwefelsäure kondensiert wurde, wobei aber die Flüssigkeitsmenge ungeändert blieb. In beiden Fällen bildete sich die Base, aber auch nicht in größeren Mengen, als beim Kondensieren in 5%iger Schwefelsäure. Insbesondere wurde versucht, durch Steigerung des Formaldehydzusatzes die Bildung der neuen Base zu fördern. Da bei jeder Umsetzung nach der gewöhnlichen Methode etwa 30% des m-Toluylendiamins unverändert blieben, und da die Untersuchung der entstandenen Base ergab, daß auf

zwei Mol m-Toluylendiamin nicht ein, sondern drei Mol Formaldehyd verbraucht werden, so wurden verschiedene Versuche mit diesen Mengenverhältnissen unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen ausgeführt.

Es wurden 50 g (= 2 Mol) m-Toluylendiamin in 1400 ccm 5%iger Schwefelsäure gelöst, mit 45 g (= 3 Mol) 39%iger Formaldehydlösung versetzt und zwei Tage sich überlassen. Die Flüssigkeit färbte sich wie gewöhnlich schwarzbraun. Beim Neutralisieren mit Ammoniak fiel aber ein grauweißer, dicker Niederschlag aus, der von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug ungefähr 65 g, entsprach also fast der Theorie. Aber der erhaltene Stoff wär nicht die gewünschte Base, sondern eine basische Substanz mit ganz anderen Eigenschaften. Sie schmilzt über 300°, ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich und konnte trotz mehrfacher Versuche nicht in gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden. Derselbe Körper entstand, wenn m-Toluylendiamin und Formaldehyd in gleichen Mengenverhältnissen wie beim vorigen Versuche in 10%iger Schwefelsäure kondensiert wurden. Verwandte man soviel Formaldehyd zur Kondensation, daß auf 1 Mol m-Toluylendiamin 1 Mol Formaldehyd kam, so entstand ein Reaktionsgemisch, das die gesuchte Base nur in sehr geringer Menge enthielt. Da alle diese Versuche fehlschlugen, wurde später die zuerst beschriebene Methode, als immer noch die beste, zur Darstellung der Base benützt.

II. Eigenschaften der Base.

a) Verhalten der Base gegen Säuren.

In Säuren ist die Base sehr leicht löslich und wird von diesen in der Wärme leicht angegriffen, während kalte verdünnte und auch konzentrierte Säuren ohne Einfluß sind. So konnte sie aus einer Lösung in 98%iger Schwefelsäure oder in 30%iger Salzsäure nach tagelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in nur schwach gebräunten Kristallen fast ganz unverändert wieder erhalten werden, wenn man unter vorsichtiger Kühlung neutralisierte. Wurde aber eine Lösung von 0,5 g Base in 50 ccm

2% iger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, so färbte sich die anfangs gelbliche Lösung allmählich rot und war nach 2 Stunden dunkelrot, aber klar. Durch Ammoniak wurde eine rotbraune amorphe Substanz ausgefällt, die von langen schmalen prismatischen Blättchen durchsetzt war und einen unscharfen Schmelzpunkt zeigte. Durch Auskochen mit Toluol ließ sich das Gemisch in noch unveränderte Base und einen roten amorphen Körper trennen, der nach dem Reinigen mit Methylalkohol bei 280—290° schmolz. Derselbe rote Stoff bildete sich, wie später beschrieben, beim Versuch, die Base durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in ein Akridinderivat überzuführen und ebenso beim Versuch, die Base durch Erhitzen mit Eisessig zu acetylieren. Merkwürdig beständig war die Base gegen 25—30% ige Schwefelsäure beim stundenlangen Erhitzen, wenn durch die Lösung Wasserdampf geblasen wurde. Diese Operation wurde beim Verseifen der Acetyl- und Formylderivate der Base ausgeführt. Die Lösung färbte sich zwar rot, aber die Base wurde beim Neutralisieren unverändert, nur etwas gebräunt, zurückerhalten.

b) Versuche, die Base $C_{17}H_{20}N_4$ durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in ein Akridinderivat überzuführen.

(Verfahren von A. Leonhardt & Co. in Mühlheim.)[1])

Da für die neue Base eine dem Tetraamidoditolylmethan analoge Konstitution angenommen wurde, so lag es nahe zu versuchen, sie in ein Akridinderivat umzuwandeln. 3 g Base wurden deshalb in 20 ccm 20% iger Salzsäure gelöst und im Einschlußrohr 4 Stunden auf 150° erhitzt. Dabei färbte sich der Inhalt der Bombe dunkelrot, und es schied sich eine dunkelrote, fast blaustichige, amorphe Substanz aus. Die gesamte Reaktionsmasse wurde in 200 ccm Wasser gegossen, aufgekocht und filtriert. Der Rückstand schmolz unscharf von 300—320°. Da er in verdünnter Salzsäure teilweise löslich war, wurde er mit 10% iger Salzsäure erschöpfend ausgekocht. Die ziemlich fest anhaftende Säure wurde durch Kochen mit Ammoniak und Wasser entfernt. Der Stoff zeigte dann überhaupt keinen Schmelzpunkt mehr, auch war er in fast allen Lösungsmitteln gänzlich unlöslich.

[1]) D. R. P. 52324. Berl. Ber. **18**, 3298 [1885]; **16**, 1803 [1883].

Ein Teil des salzsauren Filtrates wurde in der Wärme mit Eisenchloridlösung versetzt; es trat aber keine Kristallausscheidung ein, wie bei der von A. Leonhardt & Co. im D. R. P. 52324 angeführten Reaktion. Im andern Teile des Filtrates wurde durch Ammoniak ein rotbrauner amorpher Stoff gefällt, der zwischen 220—240° schmolz. In Äthylalkohol und einigen andern organischen Lösungsmitteln war er zum größten Teil löslich, doch gelang es nicht, ihn in Kristallen abzuscheiden. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Körper durch Äther in rotbraunen amorphen Flocken gefällt. Diese schmolzen aber trotz öfterer Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens unscharf bis 300°.

Sodann wurden verschiedene Versuche ausgeführt, um ein einheitliches Reaktionsprodukt zu erhalten. 0,5 g Base wurden mit 70 ccm verdünnter Salzsäure (ungefähr der neunfachen Menge auf HCl-Gas berechnet) 33 Stunden im Rohre auf 160° erhitzt. Bei einem zweiten Versuche wurden 0,5 g Base mit 25 ccm 25%iger Salzsäure 30 Stunden auf 150° erhitzt, aber beide Male entstand neben dem in Salzsäure unlöslichen, der säurelösliche rote amorphe Stoff.

Die indifferente Substanz wurde analysiert, und zwar wurde sie zur Kohlenwasserstoffbestimmung im Kupferschiffchen mit Kupferoxyd vermischt, da sie nur äußerst schwer verbrannte.

0,1887 g Sbst.: 0,5179 g CO_2; 0,0933 g H_2O
0,1805 g „ 0,4960 g CO_2; 0,0921 g H_2O
0,1512 g „ 18,2 ccm N (22°, 752 mm)
0,1779 g „ 23,7 cam N (24°, 751 mm)
0,1453 g „ 18,4 ccm N (24°, 747 mm),

Gef. C 74,86 74,94; H 5,52 5,7; N 13,79 15,13 14,31.

Diese Ergebnisse lassen sich nicht zur Berechnung einer brauchbaren Formel verwerten.

Da der Stoff so gut wie gar keine Reaktionsfähigkeit besitzt, konnten auch keine weiteren Untersuchungen angestellt werden, um Aufschluß über seine Konstitution zu erhalten. Jedenfalls ist er ein hochmolekulares Kondensationsprodukt oder ein Gemisch von solchen.

Von der säurelöslichen Substanz wurden zwei Analysen ausgeführt, deren Werte mit den Analysenzahlen des säurelöslichen roten Stoffes annähernd übereinstimmten, der beim Behandeln der Base $C_{17}H_{20}N_4$ mit Eisessig erhalten wurde. Beide Substanzen zeigten gleiche Eigenschaften, sind also jedenfalls identisch.

0,1423 g Sbst.: 0,3740 g CO_2; 0,0753 g H_2O.
0,1270 g „ 16,3 ccm N (20°, 757 mm).

Empirische Formel $C_{12,5}H_{12,5}O_1N_{2,25}$

Ber. C 71,31 H 5,95 N 15,00
Gef. C 71,69 H 5,91 N 14,8.

Auch diese Analysenwerte gestatten keine einfache Formel für das basische Kondensationsprodukt aufzustellen. Eine einfache Akridinbildung unter Ammoniakabspaltung hat auch hierbei nicht stattgefunden. Die säurelösliche Substanz wurde auf Wolle und Seide ausgefärbt; indessen ergaben sich nur schwach gelbbraune Färbungen, deren Echtheit unbedeutend ist.

Aus den Analysenzahlen geht aber deutlich hervor, daß beim Behandeln mit Säuren unter Druck Stickstoff aus der Base abgespalten wurde. Qualitativ ließ sich dieser als Ammoniak in der Reaktionsflüssigkeit, aus der das säurelösliche Kondensationsprodukt durch Fällen mit Natronlauge entfernt worden war, nachweisen, und zwar durch das Neßlersche Reagens und durch den Ammoniakgeruch, der sich beim Erhitzen des mit einem Überschuß von Natronlauge versetzten Filtrats entwickelte.

Daraufhin wurde der abgespaltene Ammoniak in zwei Proben quantitativ bestimmt. Die Base wurde mit 30 ccm 25%iger Salzsäure im Rohre 4 Stunden auf 150—160° erhitzt, der Rohrinhalt mit heißem Wasser ausgezogen, mit Natronlauge neutralisiert, von den ausgeschiedenen roten Flocken abfiltriert und nach Versetzen des Filtrats mit festem Ätznatron das Ammoniak übergetrieben und in $\frac{n}{10}$ HCl aufgefangen.

1,0596 g Sbst. gaben 0,0927 g NH_3
0,9980 g „ „ 0,0826 g NH_3

Gef. NH_3 8,75%; 8,3%.
Ber. für 1 Mol NH_3 auf 1 Mol Base 6,07%.

Demnach ist also mehr Ammoniak aus der Base abgespalten worden, wie dies bei der einfachen Akridinbildung der Fall sein würde.

c) Versuche, in der Base $C_{17}H_{20}N_4$ abspaltbare Methylengruppen nachzuweisen.

1. Abspaltung durch Säuren und Nachweis als Formaldehyd nach der Methode von Tollens [1]).

Die Base wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung bis zum Sieden erhitzt, wobei aber Formaldehydgeruch nicht festzustellen war. Ebenso verhielt sich jedoch auch Anhydroformaldehyd-m-Toluylendiamin, das nach F. Ullmann und E. Naef [2]) als echte Schiffsche Base anzusehen ist. Auch beim Destillieren der schwefelsauren Lösung der neuen Base ließ sich in der übergegangenen Flüssigkeit weder durch den Geruch noch auf irgend eine andere Art Formaldehyd erkennen. Trotzdem gelang es leicht nachzuweisen, daß die Base Methylengruppen enthält, die als Formaldehyd abspaltbar sind, und zwar mittels der von Tollens angegebenen Phloroglucinsalzsäuremethode. Nach Tollens' Vorschrift wurde eine Phloroglucinsalzsäurelösung hergestellt, indem 2 g Phloroglucin in 90 ccm Wasser und 90 ccm Salzsäure (D 1,19) gelöst wurden. 30 ccm dieser Lösung wurden zu einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure gegeben und die klare Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt. Dabei trübte sich alsbald die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Formaldehyd-Phloroglucid, dessen Flocken sich zu einem durch sekundär gebildete Farbstoffe rotbraun gefärbten Niederschlage verdichteten.

Obgleich sich dabei infolge von Nebenreaktionen die Lösung allmählich ganz dunkelrot färbte, so wurde dennoch versucht, nach der von Clowes und Tollens [3]) angegebenen Methode die abspaltbaren Methylengruppen auch quantitativ zu bestimmen.

1 g diresorcinfreies Phloroglucin wurde in der Wärme in 33 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g Wasser gelöst. Etwa 0,2 g der Base wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mit 5 ccm Wasser und 30 ccm der Phloroglucinlösung 3 Stunden auf 70—80° erwärmt. Dabei trübte sich die schwach gelbe Lösung nach wenig Minuten, und es schieden sich rötlich gefärbte Flocken von Formaldehyd-Phloroglucid aus. Die Flüssigkeit sah zuletzt fast schwarz aus. Nach 12stündigem Stehen

[1]) Berl. Ber. **32**, 2841 [1899]
[2]) Berl. Ber. **33**, 913 [1900].
[3]) Berl. Ber. **32**, 2841 [1899].

wurde durch einen bei 100° konstant getrockneten Goochtiegel filtriert und mit 60 ccm Wasser ausgewaschen. Die rotbraune Substanz wurde im Tiegel 4 Stunden bei 100° getrocknet und dann im verschlossenen Wägegläschen gewogen.

Zwei Versuche ergaben:

0,2050 g Sbst. gaben 0,1503 g Niederschlag
0,2053 g „ „ 0,1214 g „

$C_{16}H_{18}N_4 \cdot 1\,CH_2$ Ber. CH_2 5

$C_{15}H_{16}N_4 \cdot 2\,CH_2$ Ber. CH_2 10

Gef. CH_2 7,4; 6.

Die gefundenen Zahlen lassen also keinen sichern Schluß auf die Anzahl der abgespaltenen Methylengruppen zu. Es kann nur eine CH_2-Gruppe abgespalten und das Mehr des Niederschlages durch ausgeschiedene Kondensationsprodukte hervorgerufen worden sein. Oder man kann auch mit größerer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die vollständige Abspaltung beider Methylengruppen durch die vorher eintretende Kondensation der Base verhindert wird.

2. Versuch, abspaltbare CH_2-Gruppen durch Kondensation mit Carbazol zu Methylencarbazol nachzuweisen nach E. Votocek und V. Vesely[1]).

Nach den Angaben der genannten Autoren gelingt es leicht, labil gebundene CH_2-Gruppen nachzuweisen, wenn man zur essigsauren Lösung der Base in Eisessig gelöstes Carbazol setzt. Beim Kochen scheiden sich weiße Nadeln von Methylencarbazol aus von der Zusammensetzung $(C_{12}H_8N)_2\,CH_2$. Diese schmelzen bei 280° und sind außer in Anilin in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

1 g der neuen Base wurde in 50%iger Essigsäure gelöst, 2,5 g Carbazol in ungefähr 40 g[2]) heißem Eisessig und einigen Tropfen rauchender Salzsäure zugegeben und die Flüssigkeit ungefähr 10 Minuten gekocht. Die Lösung färbte sich dabei dunkelrot, trübte sich auch schwach, aber eine Ausscheidung von Methylencarbazol trat nicht ein. Beim Abkühlen fielen nur schwach braun gefärbte Blättchen aus, die nach dem Reinigen den Schmelz-

[1]) Berl. Ber. **40**, 410 (1907).

[2]) Im Gegensatz zu der Literaturangabe lösen sich 2,5 g Carbazol in 12 g Eisessig nicht auf.

punkt 238—240° zeigten, also unverändertes Carbazol waren. Anhydroformaldehyd-m-Toluylendiamin, ebenso behandelt, lieferte dasselbe negative Ergebnis, während Anhydroformaldehyd-Anilin und reine wässrige Formaldehydlösung glatt Methylencarbazol gaben. Demnach ist also diese Reaktion nicht zum Nachweis der Methylengruppen in allen Schiffschen Basen brauchbar.

d) Versuche, die Base $C_{17}H_{20}N_4$ zu reduzieren.

Da zunächst angenommen wurde, daß die Base Doppelbindungen zwischen Methylengruppen und Stickstoffatomen enthielte, versuchte ich Wasserstoff anzulagern. Bei den betreffenden Versuchen durften aber nur Verfahren angewandt werden, bei denen in neutraler, alkalischer oder in schwach saurer Lösung, und dann nur bei niederer Temperatur, gearbeitet wird; stark saure heiße Reduktionsflüssigkeiten mußten ja stets zu roten Kondensationsprodukten der Base führen. Indessen blieben alle Versuche erfolglos; es wurde immer das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Gearbeitet wurde nach folgenden Methoden:

1. Die Base wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit Zinnchlorür eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich dabei das Chlorhydrat aus, aus dem die Base unverändert abgeschieden wurde.

2. Die Base wurde in 25%iger Essigsäure gelöst und mit Zinkstaub in der Kälte kräftig durchgeschüttelt. Dabei trat keine Veränderung ein. Wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, so entstanden rote Kondensationsprodukte.

3. Sodann versuchte ich nach der von Bamberger und Wohl[1]) angegebenen Reduktionsmethode in kochender alkoholischer Lösung unter Zusatz von Calciumchlorid durch Zinkstaub zu hydrieren. Doch war auch nach 6stündigem Kochen die Base noch unverändert.

4. Auch von stark sauren Reduktionsmitteln wurde die Base in der Kälte nicht angegriffen. So erhielt ich nach dreistündigem Schütteln der salzsauren Lösung der Base mit Zinnchlorür die unveränderte Substanz zurück. Wurde die Reduktionsflüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so färbte sich die rotgelbe Lösung ein wenig dunkler, ergab aber

[1]) Berl. Ber. **27**, 1432, **1548** (1894).

nichts als die unveränderte Base, die nur etwas dunkler als gewöhnlich ausfiel. Beim Kochen dieser Lösung trat sofort dunkelrote Färbung ein.

5. Der Versuch, mittels Zinn in salzsaurer Lösung zu reduzieren war gleichfalls erfolglos.

6. Es wurde dann versucht, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam Wasserstoff anzulagern. 1 g Base wurde in 100 ccm Alkohol gelöst, 10 g Natriumamalgam zugegeben und die Lösung 4 Stunden am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Die dunkelgelbe Lösung wurde dabei zwar bedeutend heller, aber durch Wasser wurde die unveränderte Base, und zwar rein weiß, ausgefällt. Derselbe Versuch wurde nochmals ausgeführt, aber nach 4stündigem Kochen weitere 10 g Natriumamalgam zugesetzt und noch 2 Tage gekocht. Der Erfolg war aber auch nicht besser als beim ersten Versuche.

7. Sodann wurde noch als stärkstes nicht saures Hydrierungsmittel metallisches Natrium in Amylalkohol versucht. Die Lösung von 1 g Base in 30 g Amylalkohol wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit im Verlauf von einer Stunde 1,5 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nachdem alles Natrium zugesetzt war, wurde noch eine halbe Stunde gekocht, dann die Reaktionsflüssigkeit in 50 ccm Wasser gegossen und der Amylalkohol durch Wasserdampf abgetrieben. Die dabei ausgeschiedene Substanz wurde beim Umkristallisieren aus Alkohol in den für die Base $C_{17}H_{20}N_4$ charakteristischen Nadeln erhalten. Nach dem Trocknen wurde eine Probe bei 125—140° weich und schmolz bei 224—225°. Wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol änderte an den Schmelzverhältnissen nichts. Auch durch sehr langes Trocknen bei 110° war das Sintern bei 125—140° nicht zu beseitigen. Die Phloroglucidreaktion zeigte aber diese Substanz ebenso wie die Base $C_{17}H_{20}N_4$, und auch die Analyse ergab nicht die der hydrierten Substanz entsprechenden Werte. Die Analysenzahlen stimmen mit denen der Base $C_{17}H_{20}N_4$ gut überein.

0,2045 g Sbst.: 0,5422 g CO_2; 0,1346 g H_2O.

$C_{17}H_{20}N_4$: Ber. C 72,8 H 7,2

Gef. C 72,31 H 7,34.

Die Base ist also auch von diesem Reduktionsmittel nicht angegriffen worden.

8. Zuletzt wurde noch das kräftigste Reduktionsmittel, Jodwasserstoffsäure, angewandt, nachdem ein Versuch gezeigt hatte, daß die Base auch beim längeren Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht in rote Kondensationsprodukte übergeht, sondern in das jodwasserstoffsaure Salz. Dieses fällt beim Erkalten in langen Prismen aus. In Wasser ist das Salz leicht löslich und Ammoniak fällt aus der wäßrigen Lösung die unveränderte Base in Nadeln.

2 g Base und 1 g roter Phosphor wurden im Bombenrohre mit 6 g Jodwasserstoffsäure (1,7 n. Zeisel) 10 Stunden lang auf 230° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nach dem Erhitzen aus einer dunkelroten zähen Masse, die bei 100° schon zähflüssig wurde. Der größte Teil davon wurde von heißer verdünnter Salzsäure gelöst und durch Ammoniak als rotbraune amorphe Masse ausgefällt. Sie schmolz unscharf zwischen 180 und 220°. Alle Versuche, ein eventuell entstandenes Reduktionsprodukt zu isolieren, waren erfolglos, da alle durch verschiedene Löslichkeit in Äther und Alkohol getrennten Fraktionen stark jodhaltig und meist schmierig waren, auch nie einen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Deshalb wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

III. Salze der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

a) Salzsaures Salz.

Die Base wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit viel konzentrierter Salzsäure versetzt. Das salzsaure Salz schied sich nach längerem Stehen in gelblichen Nadeln aus. Es wurde filtriert und im Exsikkator über Schwefelsäure, Natronkalk und Kali bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Gewichtskonstanz war sehr schwer zu erreichen. Das Chlorhydrat sintert bei 260° und schmilzt unter Bräunung gegen 274° zu einer dunkelbraunen Masse.

Chlorwasserstoffbestimmungen.

0,2008 g Sbst.: 0,2350 g Ag Cl; 0,0597 g HCl
0,2113 g „ 0,2468 g Ag Cl; 0,0628 g HCl.

$C_{17}H_{20}N_4 \cdot 3\,HCl$: Ber. HCl 28,09
Gef. HCl 29,77 29,71.

Dem Chlorhydrat haftete somit immer noch etwas Salzsäure an, die sich durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfernen ließ.

Salzsaures Salz in wasserfreier alkoholischer Lösung dargestellt.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde mit alkoholischer Salzsäure (absoluter Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt) versetzt. Auf Zusatz von Äther fiel das salzsaure Salz in weißen zugespitzten Prismen aus. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure und Natronkalk im Vakuum getrocknet. Die Schmelzverhältnisse gleichen denen des ersten Chlorhydrates. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Substanz rötlich.

Chlorwasserstoffbestimmungen.

0,1848 g Sbst.: 0,2066 g Ag Cl; 0,0525 g HCl
0,2610 g „ 0,2855 g Ag Cl; 0,0726 g „
0,2279 g „ 0,2479 g Ag Cl; 0,0631 g „
0,1568 g „ 0,1701 g Ag Cl; 0,0433 g „
0,1633 g „ 0,1819 g Ag Cl; 0,0463 g „

$C_{17}H_{20}N_4 \cdot 3\,HCl$: Ber. HCl 28,09
Gef. HCl 28,44 27,84 27,61 27,68 28,34.

---

b) Chlorplatinat.

2 g Base wurden in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Platinchlorwasserstoffsäure zugegeben. Das Platindoppelsalz fiel sofort in kleinen, gelben Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, sintert das Salz unter Bräunung von 220° ab und schmilzt bis 300° nicht.

Platinbestimmung.

0,1075 g Sbst: 0,0269 g Pt
0,0916 g „ 0,0226 g Pt.

$4\,(C_{17}H_{20}N_4)\,3\,H_2PtCl_6$: Ber. Pt 24,89
Gef. Pt 25,02; 24,67

---

c) Oxalat.

2 g Base wurden in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Oxalsäurelösung versetzt. Es fielen sofort dunkelgelb gefärbte mikroskopisch kleine Prismen aus, die filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Das Oxalat schmilzt bei 260—262° unter Zersetzung. In Wasser ist das Salz leicht löslich.

Der Oxalsäuregehalt wurde titrimetrisch mit $\frac{n}{5}$ Barytwasser und Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt.

0,3336 g Sbst. verbrauchten 11,42 ccm $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$

1 ccm $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$ entspricht 0,009 g Oxalsäure

11,42 „ „ „ „ entspr. 0,10278 g „

$2(C_{17}H_{20}N_4)3C_2H_2O_4$: Ber. $C_2H_2O_4$ 32,4

Gef. $C_2H_2O_4$ 30,8.

Bestimmung der Oxalsäure als CaO durch Fällung als Calciumoxalat und Veraschung.

0,3127 g Sbst.: 0,0628 g CaO; 0,1009 g $C_2H_2O_4$

0,2844 g „ 0,0554 g „ 0,0889 g „

$2(C_{17}H_{20}N_4)3C_2H_2O_4$: Ber. $C_2H_2O_4$ 32,4

Gef. $C_2H_2O_4$ 32,27; 31,26.

d) Sulfat.

1 g Base wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit wenig Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Das schwefelsaure Salz schied sich sofort in weißen Nadeln aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Das im Vakuum getrocknete Salz bräunt sich von 180° an und schmilzt gegen 265° unter Zersetzung. Das Sulfat kristallisiert mit 4 Mol Kristallwasser, das es beim vorsichtigen Trocknen bei 130—140° abgibt.

Kristallwasserbestimmung.

0,2910 g Sbst. verloren bei 130—140° 0,0223 g H_2O

0,2273 g „ „ „ 130—140° 0,0175 g H_2O

$2C_{17}H_{20}N_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 4H_2O$: Ber. H_2O 7,77

Gef. H_2O 7,66; 7,70.

Der Schwefelsäuregehalt der wasserfreien Substanz wurde durch Titration mit $\frac{n}{10}$ NaOH bestimmt.

0,2687 g Sbst. verbrauchten 19,13 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH 0,0937 g H_2SO_4

0,2098 g „ „ 14,68 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH 0,0719 g H_2SO_4

$2\,C_{17}H_{20}N_4 \cdot 3\,H_2SO_4$: Ber. H_2SO_4 34,43
Gef. H_2SO_4 34,87; 34,27.

e) Pikrat.

Die Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer kalt gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt. Es schied sich ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und aus wenig heißem Wasser umkristallisiert wurde. Das Pikrat kristallisiert in gelben Nadeln, die von 160° ab braun werden und zwischen 165 und 170° unter Zersetzung schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1356 g Sbst. 22 ccm N (170°, 750 mm).

$C_{17}\,H_{20}\,N_4 \cdot 3\{C_6H_2(NO_2)_3OH\}$: Ber. N 18,82
Gef. N 18,85.

IV. Molekulargewichtsbestimmung der Base.

Da von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur Chloroform und Äthylalkohol die wasserfreie Base leicht und vollständig lösen, so wurden diese beiden Flüssigkeiten sorgfältig gereinigt zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode benützt. Aber die Versuchsergebnisse wichen derart von einander ab, daß diese Bestimmungsmethode aufgegeben wurde. Von geschmolzenem Naphtalin wird die Base sehr glatt gelöst. Die mit diesem Lösungsmittel nach der Gefriermethode ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen gaben auch gut untereinander übereinstimmende Werte.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode; Lösungsmittel: Chloroform, mol. Erhöhung 36.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.	Mol. Gew. ber.
18,85	0,1174	0,200	112	
	0,2190	0,340	123	280
20,73	0,1008	0,050	350	
	0,2016	0,115	304	

Lösungsmittel: Äthylalkohol, mol. Erhöhung 11,5.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.	Mol. Gew. ber.
9,61	0,1330	0,085	187	280
	0,2528	0,120	252	

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode; Lösungsmittel: Naphtalin, mol. Erniedrigung 69.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol. Gew.	Mol. Gew. ber.
12,66	0,1285	0,244	287	
	0,2482	0,468	288	280
12,19	0,1110	0,224	280	

V. Nachweis der primären Aminogruppen in der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

a) Quantitative Diazotierung der Base.

Ein Vorversuch zeigte, daß die Base leicht diazotierbare Aminogruppen enthält. Zur quantitativen Diazotierung wurde etwa 1 g wasserfreier Base in ca. 20 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und unter guter Eiskühlung langsam mit einer $\frac{n}{5}$ Natriumnitritlösung versetzt, bis freie salpetrige Säure in der Lösung durch Jodkalium-Stärkepapier nachgewiesen werden konnte. Die Reaktionsflüssigkeit, die anfangs gelb gefärbt war, wurde zuletzt rotgelb.

Eine $\frac{n}{5}$ Natriumnitritlösung enthält in 10000 ccm 1 Mol = 69 g Natriumnitrit, das eine Aminogruppe im Mol diazotiert.

I. 7,408 ccm $\frac{n}{5}$ $NaNO_2$ diazotierten 0,1008 g Sbst.

10000 ccm $\frac{n}{5}$ $NaNO_2$ „ 136,07 g „

II. 7,571 ccm $\frac{n}{5}$ $NaNO_2$ diazotierten 0,1029 g Sbst.

10000 ccm $\frac{n}{5}$ $NaNO_2$ „ 135,9 g „

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab für das Mol der Base 280. Die beiden Diazotierungen ergaben, daß 2 Mol Natriumnitrit 272,14 g und 271,8 g der Base diazotieren. Das Molekül der Base enthält demnach zwei diazotierbare primäre Aminogruppen.

Zwei weitere Proben wurden diazotiert, nachdem die salzsaure Lösung ungefähr eine halbe Stunde schwach gekocht worden war, um die CH_2-Gruppen, die an den beiden nichtdiazotierbaren Aminogruppen vermutet wurden, abzuspalten. Indessen war der Verbrauch an Natriumnitritlösung für das Mol Base berechnet ungefähr derselbe wie bei den ersten beiden Diazotierungen.

b) Darstellung von Tetrazofarbstoffen.

α) *durch Kupplung mit Phenol.*

5 g Base wurden in 45 ccm 15%iger Salzsäure gelöst und wie beim quantitativen Verfahren mit Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wurde dann langsam in eine Phenolatlösung gegossen, die durch Lösen von 7 g Ätzkali und 4 g Phenol in 300 ccm Wasser hergestellt war. Beim Zusammengeben färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot und schied feine gelbe Kristalle aus. Nach zweistündigem Stehen wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, filtriert und auf Ton getrocknet. Die Substanz ist leicht in Alkalien löslich und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung als gelber kristalliner Körper gefällt. In heißem Alkohol löst sich das Kupplungsprodukt ziemlich gut und fällt beim Erkalten in tief orangefarbenen Prismen aus, die zwischen 180 und 190° sintern und bei 210—220° unscharf schmelzen. Wiederholtes Umkristallisieren änderte an diesen Schmelzverhältnissen so gut wie nichts. Die Substanz kristallisiert mit 2 Mol Alkohol und wird beim Stehen an der Luft sehr stark elektrisch. Durch Erhitzen auf 100° wurde der Alkohol ausgetrieben; er ließ sich durch den Geruch und die Jodoformreaktion nachweisen. Der dunkelrote alkoholfreie Tetrazokörper ist nicht mehr elektrisch, er löst sich in heißem Alkohol

und fällt wieder in orangefarbenen Prismen aus. Im Vakuum verlor die Substanz schon beträchtliche Mengen ihres Kristallalkohols, deshalb wurde zu dessen Bestimmung die lufttrockne Substanz auf 100° erhitzt.

0,9174 g Sbst. verloren 0,1464 g an Gewicht
0,3010 g Sbst. „ 0,0456 g an „

$C_{29}H_{26}O_2N_6 \cdot H_2O$ 2 C_2H_5OH:
Ber. C_2H_5OH 15,33; Gef. C_2H_5OH 15,96 15,15.

Die Analyse des alkoholfreien Tetrazokörpers ergab folgende Werte:

0,1778 g Sbst.: 0,4505 g CO_2; 0,0872 g H_2O
0,1583 g Sbst.: 0,4000 g CO_2; 0,0774 g H_2O
0,1576 g Sbst.: 23,3 ccm N (23°, 747 mm)
0.1630 g Sbst.: 23,7 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{29}H_{26}O_2N_6 \cdot H_2O$:
Ber. C 68,5 H 5,51 N 16,54
Gef. C 69,10 68,91 H 5,48 5,46 N 16,75 16,77.

Der alkoholfreie Tetrazokörper enthält noch 1 Mol Konstitutionswasser. Wurde er im Kohlensäurestrome vorsichtig bei 190—200° geschmolzen, so verlor er das Wasser und gab dann folgende Analysenzahlen:

0,2044 g Sbst.: 0,5316 g CO_2; 0,0949 g H_2O
0,1730 g „ 26,7 ccm N (21°, 750 mm)

$C_{29}H_{26}O_2N_6$: Ber. C 71,02 H 5,3 N 17,14
Gef. C 70,93 H 5,2 N 17,68.

Der wasser- und alkoholfreie dunkelrote Tetrazokörper löst sich in heißem Alkohol und fällt beim Abkühlen wieder in orangefarbenen Prismen aus, ist also beim Schmelzen nicht zersetzt worden.

Bei einer von den drei ausgeführten Kupplungen hatte sich neben einer großen Menge von dem aus Alkohol in orangefarbenen Prismen ausfallenden Tetrazokörper wenig einer in Alkohol schwer löslichen und daraus in kleinen gelben Prismen kristallisierenden Substanz gebildet. Aus welchem Grunde, konnte nicht festgestellt werden. In Äther war dieser Stoff sehr leicht löslich und fiel beim Einengen der ätherischen Lösung in wetzsteinförmigen Kristallen aus, die noch ein zweites Mal ebenso behandelt bei 232—233° schmolzen. Im Gegensatz zu den orange-

farbenen Prismen war diese Substanz nicht elektrisch und ließ sich im Vakuum konstant trocknen, trotzdem sie auch Alkohol enthielt, wie die Analyse ergab.

0,1594 g Sbst.: 0,4046 g CO_2; 0,0902 g H_2O
0,1560 g „ 21,9 ccm N (22°, 752 mm)

$C_{29}H_{26}O_2N_6$ C_2H_5OH:

Ber.	C 69,4	H 5,97	N 15,7
Gef.	C 69,23	H 6,33	N 16,07.

Nachgewiesen wurde der Alkohol durch den Geruch und die Jodoformreaktion; auch wurde er in der noch zur Verfügung stehenden Substanz quantitativ bestimmt.

0,1099 g Sbst. verloren bei 120° 0,0087 g an Gewicht
$C_{29}H_{26}O_2N_6 \cdot C_2H_5OH$:
Ber. C_2H_5OH 8,58; Gef. C_2H_5OH 7,92.

β) *Durch Kupplung mit β-Naphtol.*

Wurde die salzsaure Diazoniumsalzlösung der Base in alkalische β-Naphtollösung gegossen, so schied sich ein dunkelroter kristalliner Brei ab, der aber nicht in gutausgebildeten Kristallen zu erhalten war. Dieser Tetrazofarbstoff wurde deshalb auch nicht näher untersucht.

Ausfärbungen.

Beide Farbstoffe, der rote und der orangefarbene, wurden in Natronlauge gelöst. Ausgefärbt wurde mit 2,5 % Farbstoff in 10 % glaubersalzhaltiger Flotte im Wasserbade. Der rote Farbstoff zieht nur schwach rosa auf Baumwolle und Wolle, dagegen sind die Ausfärbungen des orangefarbenen Farbstoffes auf tierische Faser von lebhaft gelber Farbe und besitzen mittlere Echtheit.

c) Kondensation der Base $C_{17}H_{20}N_4$ mit Aldehyden.

1. Kondensation mit Benzaldehyd.

2 g Base wurden in der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols (ca. 50 ccm) gelöst und zur Lösung 1,6 g Benzaldehyd gegeben. Die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit wurde bedeutend dunkler. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schieden

sich bereits nach ca. 10 Minuten gelbe Kristalle aus. Nach 30 Minuten war die Reaktion beendet. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in heißem Toluol gelöst. Beim Erkalten fielen lange, beiderseits zugespitzte Prismen aus, die bei 256° schmolzen. Durch Zusatz von Ligroin wurde die Fällung vollständig. Die Kristalle lösen sich in der Wärme in Benzol und Toluol; in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Ligroin sind sie unlöslich. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1888 g Sbst.: 0,5630 g CO_2; 0,1095 g H_2O

0,1754 g „ 19,2 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{31}H_{28}N_4$: Ber. C 81,58 H 6,14 N 12,28

Gef. C 81,33 H 6,46 N 12,65.

2. Kondensation mit Salicylaldehyd.

Die Kondensation mit Salicylaldehyd wurde mit gleichen Mengenverhältnissen und unter denselben Reaktionsbedingungen ausgeführt; sie verlief in gleicher Weise wie die mit Benzaldehyd. Das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls aus Toluol und Ligroin umkristallisiert und erschien in schwach gelben Prismen, die auf beiden Seiten zugespitzt sind und den Schmelzpunkt 263—264° zeigen. Die Substanz löst sich leicht in Benzol und Toluol, bedeutend schwerer in Alkohol und Ligroin und sehr schwer in Äther. Die Ausbeute ist auch hier nahezu quantitativ.

0,1874 g Sbst.: 18,7 ccm N (15°, 748 mm)

$C_{31}H_{28}O_2N_4$: Ber. N 11,48; Gef. N 11,64.

3. Aufspaltung der Aldehyd-Kondensationsprodukte.

Beide Aldehydverbindungen lassen sich leicht in die Base und die betreffenden Aldehyde spalten. Schon beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte machen sich die Aldehyde durch den Geruch bemerkbar. Vollständig wird die Spaltung bei längerem Erwärmen. Die Benzylidenverbindung wird schon durch Kochen mit Wasser merklich gespalten, während der Salicylaldehydkörper dabei unzersetzt bleibt. Die zurückgebildete Base wird durch Ammoniak in farblosen Nadeln ausgefällt und zeigt nach dem Trocknen bei 110° den Schmelzpunkt der Base $C_{17}H_{20}N_4$ 233°.

d) Acetylierung der Base.

1. Versuch, durch Kochen mit Eisessig zu acetylieren.

Zunächst wurde versucht, die Base durch Kochen mit Eisessig zu acetylieren.

4 g Base wurden mit 12 g Eisessig 6—9 Stunden am Rückflußkühler schwach gekocht. Dabei färbte sich die rotgelbe Lösung immer dunkler bis sie rotschwarz aussah und durch ausgeschiedene Flocken getrübt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 500 ccm heißes Wasser gegossen, der ausgeschiedene rotbraune amorphe Stoff abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Bei 110° getrocknet schmolz er unscharf über 300° und war in fast allen organischen und anorganischen Lösungsmitteln garnicht oder nur sehr wenig löslich. Durch Auskochen mit Alkohol, worin die Substanz etwas löslich war, wurde keine völlige Trennung erzielt. Dagegen ergab die erschöpfende Auskochung mit 10%iger Salzsäure eine anscheinend einheitliche, blaustichig-rote Substanz, die keinen Schmelzpunkt und so gut wie gar keine Löslichkeit mehr zeigte.

Die Analysen ergaben Werte, die mit den Analysenzahlen der beim Behandeln der Base mit Salzsäure unter Druck erhaltenen dunkelroten amorphen Substanz übereinstimmen. Die Stickstoffanalysen wurden nach der Methode von Kjeldahl[1]) ausgeführt, da die Substanz nur äußerst schwer verbrennbar war.

0,1662 g Sbst.: 0,4559 g CO_2; 0,0834 g H_2O
0,2036 g „ 0,5593 g CO_2; 0,1060 g H_2O
0,5188 g „ verbrauchten 22,24 ccm $\frac{n}{5}$ HCl = 0,0623 g N
0,5100 g „ „ 23,16 ccm $\frac{n}{5}$ HCl = 0,0649 g N
0,5077 g „ „ 22,87 ccm $\frac{n}{5}$ HCl = 0,0641 g N

Gef. C 74,81 74,91; H 5,6 5,81; N 12,28 12,72 12,61.

Aus diesen Analysenzahlen berechnet sich die empirische Formel $C_{14,5}H_{13}ON_2$, die aber keinen Schluß auf die Konstitution des Körpers gestattet. Die rote amorphe Substanz ist, wie die schon früher beschriebene, zweifellos ein hochmolekulares Kondensationsprodukt der Base, das unter Abspaltung von Ammoniak gebildet worden ist.

[1]) Z. anal. Chem. **22**, 366 [1883]; Jahrb. 1888, 2611.

Die beim Auskochen mit 10%iger Salzsäure in Lösung gegangene Substanz und die aus dem ersten Filtrate durch Alkali gefällten rotbraunen amorphen Flocken zeigten dieselben Lösungsverhältnisse; sie schmolzen unscharf bis 290°. Beide Substanzen wurden vereinigt und durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther zu reinigen gesucht, da sich keine bessere Methode finden ließ. Indessen änderte sich an den Schmelzverhältnissen des Stoffes nichts.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1110 g Sbst.: 0,2915 g CO_2; 0,0740 g H_2O
0,1512 g „ 0,3987 g CO_2; 0,0933 g H_2O
0,1075 g „ 11,5 ccm N (19°, 756 mm).
Gef. C 71,63 71,91; H 7,45 6,89; N 12,44.

Diese Analysenzahlen stimmen nicht mit der Zusammensetzung eines der möglichen Acetylderivate der Base überein; sie gestatten aber auch keinen sichern Schluß, weder auf die Konstitution des entstandenen Körpers, noch auf die der Base. Deshalb mußten die Versuche in dieser Richtung als aussichtslos aufgegeben werden.

2. Acetylierung der Base durch Kochen mit Essigsäureanhydrid.

5 g Base wurden in 20 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung trat unter schwacher Erwärmung und Rotbraunfärbung der Flüssigkeit ein. Beim Zusatz von 5 g feingepulvertem wasserfreien Natriumacetat wurde die Lösung fest und nahm schwach gelbe Färbung an. Die Reaktionsmasse wurde dann 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sie wieder leichtflüssig wurde. Als Reaktionsprodukt schieden sich schwach gelbgefärbte lange rhombische Blättchen aus. Das Gemisch wurde in ca. 800 ccm Wasser gegossen und dieses vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und das Acetylierungsprodukt bei 100° getrocknet. Die Ausbeute betrug ungefähr 6,5 g. Wurde die Acetylierung ohne Natriumacetatzusatz mit der 2—3 fachen Menge Essigsäureanhydrid ausgeführt, so zeigte sich eine dunklere Färbung der Lösung und Ausscheidung von weißen prismatischen Nadeln, die sich aber schon nach kurzem Stehen in rhombische Blättchen verwandelten. Es gelang niemals, die Nadeln allein

zu fassen, da der Übergang in die Rhomben sich zu schnell vollzog. Die nadelförmigen Kristalle stellen wahrscheinlich ein niederes Acetylierungsprodukt dar; ein Acetat der Base sind sie jedenfalls nicht, da eine sofort nach dem Abscheiden der Kristalle abfiltrierte Probe sich nicht durch Alkali zerlegen ließ.

Das in rhombischen Blättchen kristallisierende Acetylderivat bräunt sich im rohen Zustande beim Erhitzen von 320° an, schmilzt bis 360° nicht, wohl aber auf dem Platinblech und verbrennt rückstandslos. Außer in Eisessig ist es in allen niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Ebenso wird es von Alkalien und Säuren nicht gelöst; nur konzentrierte Schwefelsäure löst es bei längerem Stehen in der Kälte. Das einzige brauchbare Mittel zum Umkristallisieren war Nitrobenzol. Das Acetylderivat löst sich darin beim Erwärmen leicht auf und fällt beim Erkalten, vollständig erst auf Ätherzusatz, in langen rhombischen Blättchen weiß aus. Die Kristalle wurden mit Alkohol und Äther gewaschen, bis der Nitrobenzolgeruch verschwunden war, und bei 120° getrocknet. Die umkristallisierte Substanz bräunt sich erst von 330° an und zeigt bis 360° keinen Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab:

0,1260 g Sbst.: 0,2958 g CO_2; 0,0788 g H_2O
0,1658 g „ 0,3865 g CO_2; 0,0939 g H_2O
0,1676 g „ 0,3920 g CO_2; 0,0905 g H_2O
0,1730 g „ 0,4064 g CO_2; 0,1070 g H_2O
*0,2864 g „ 0,6643 g CO_2; 0,1567 g H_2O
0,1486 g „ 15,5 ccm N (18°, 761 mm)
0,1494 g „ 15,9 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot 4\,CH_3CO \cdot H_2O = C_{25}H_{30}O_5N_4$:

Ber. C 64,3 H 6,43
Gef. C 64,03 63,58 63,79 64,07 *63,26; H 6,99 6,32 6,03 6,9 *6,11
Ber. N 12,0; Gef. N 12,25 12,20.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß ein Tetracetylderivat der Base entstanden ist, in dem außerdem noch ein Mol Wasser gebunden ist. Es wurde versucht, das Wasser aus der Substanz zu entfernen, und zwar wurde nach der bei den später beschriebenen Benzoylderivaten angewandten Methode gearbeitet. Es zeigten sich aber dabei Gewichtsverluste, die das einem Mol

Anm. Die mit * bezeichneten Analysenzahlen stammen von einer nicht umkristallisierten Probe der Substanz.

Wasser entsprechende Gewicht weit überschritten. Es fand jedenfalls neben Wasserabspaltung auch Zersetzung der Substanz statt, denn auch durch Abspaltung von Acetylgruppen tritt eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ein. Zunächst wurde die Substanz bis 250° erhitzt, wobei ganz leichte Bräunung eintrat.

Die Analyse gab folgende Werte:

0,1904 g Sbst.: 0,4505 g CO_2; 0,1064 g H_2O

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot 4\,CH_3CO$: Ber. C 66,96 H 6,25

Gef. C 64,53 H 6,25.

Wurde beim Trocknen die Temperatur bis 300° gesteigert, so nahm die Bräunung zu. Diese Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0,2211 g Sbst.: 0,5355 g CO_2; 0,1241 g H_2O

Gef. C 66,06 H, 6,28.

Auf diese Art war also der Beweis, daß es sich bei dieser Substanz wirklich um ein wasserhaltiges Tetracetylderivat der Base handelt, nicht ganz scharf zu erbringen; es wurde daher versucht, die abgespaltenen Acetylgruppen quantitativ zu bestimmen und die Base $C_{17}H_{20}N_4$ wiederzugewinnen.

3. Verseifung des Acetylderivates.

Versuche, die Acetylgruppen durch Kochen mit verdünntem und konzentriertem Alkali abzuspalten, waren ohne Erfolg. Ebenso führte die Behandlung des Acetylderivates mit alkoholischem Kali nicht zum Ziele. Die Spaltung gelang aber leicht durch konzentrierte Schwefelsäure.

Um die Acetylgruppen qualitativ nachzuweisen, wurde die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war. Die abgespaltene Essigsäure wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Im Destillat gab sie sich durch den Geruch zu erkennen und wurde außerdem durch die gebräuchlichen Reagenzien nachgewiesen.

Quantitativ wurde die Essigsäure nach der von Ost[1]) für die Spaltung der Acetylcellulose angegebenen, von Beck[2]) abgeänderten Methode bestimmt. Das zu verseifende Acetylderivat wurde mit etwa der 50fachen Menge konzentrierter Schwefel-

[1]) Z. angew. Chem. **19**, 995 [1906].

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

säure einen Tag lang in der Kälte stehen gelassen. Die gelbbraune Lösung wurde dann mit der 100fachen Menge Wasser in einen Kolben gespült, wobei sich die Flüssigkeit durch weiße rhombische Blättchen, noch unverändertes Acetylprodukt, trübte. $2^1/_2$ Stunden lang wurde ein lebhafter Dampfstrom durchgeschickt; die Flüssigkeit klärte sich nach einer halben Stunde und färbte sich allmählich rotgelb. Das Destillat betrug etwa 1,5 Liter und wurde mit $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$ unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert.

0,6500 g Sbst. — 29,32 ccm $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$ 0,2492 g CH_3CO

0,7337 g „ — 33,03 ccm $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$ — 0,2807 g CH_3CO

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot 4\,CH_3CO \cdot H_2O$: Ber. CH_3CO 36,91
Gef. CH_3CO 38,34; 38,25.

Die im Kolben zurückbleibende rotgelbe Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, wobei eine schwach orange gefärbte kristalline Substanz ausfiel. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen löste sie sich in heißem Alkohol und fiel beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit heißem Wasser in hellbraun gefärbten prismatischen Nadeln aus, die den doppelten Schmelzpunkt der Base $C_{17}H_{20}N_4$ zeigten. Eine Stickstoffanalyse bewies gleichfalls, daß diese Base vorlag.

0,1479 g Sbst.: 26,2 ccm N (20°, 757 mm).
$C_{17}H_{20}N_4$: Ber. N 20,0
Gef. N 20,54.

4. Monoacetylderivat.

Beim Verseifen einer größeren Menge der Tetracetylverbindung war die Flüssigkeit nach $2^1/_2$stündigem Dampfdurchleiten noch nicht völlig klar. Beim Neutralisieren fiel eine orangefarbne Substanz aus, die aber nur teilweise in Alkohol löslich war. Durch erschöpfendes Auskochen mit Alkohol wurde die zurückgebildete Base von einem in Alkohol unlöslichen basischen Stoffe getrennt. Zur Reinigung wurde dieser in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle auf dem Wasserbade entfärbt und durch Ammoniak aus der wasserhellen Lösung in Form weißer, kurzer prismatischer Blättchen gefällt. Die neue Verbindung schmolz beim Erhitzen im Röhrchen nicht, wohl aber auf dem Platinbleche. Es gelang nie, diese Substanz

in größeren Mengen zu erhalten, um sie eingehender zu untersuchen. Die ausgeführten Analysen und die Verseifung lassen in ihr aber ein wasserhaltiges Monoacetylderivat der Base vermuten.

0,1404 g Sbst.: 0,3424 g CO_2; 0,0867 g H_2O
0,1520 g „ 0,3716 g CO_2; 0,0906 g H_2O
0,1106 g „ 15,4 ccm N (24°, 754 mm)
0,1534 g „ 21,5 ccm N (24°, 762 mm)

$C_{17}H_{19}N_4 \cdot CH_3CO \cdot H_2O$:
Ber. C 67,05 H 7,05 N 16,35
Gef. C 66,51 66,68 H 6,89 6,66 N 15,88 16,16.

Die Verseifung nach der bei dem Tetracetylderivat angewandten Methode ergab:

0,2118 g Sbst. — 2,9 ccm $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$ — 0,0249 g CH_3CO

$C_{17}H_{19}N_4 \cdot CH_3CO \cdot H_2O$: Ber. CH_3CO 12,65; Gef. CH_3CO 11,66.

e) Behandlung der Base mit Ameisensäure.

Ein Vorversuch zeigte, daß sich die Base gegen Ameisensäure ganz anders verhält als gegen Mineralsäuren und Essigsäure. Beim Kochen der ameisensauren Lösung nahm diese zwar auch die dunkelrote Färbung an, aber es entstanden daraus nicht die roten amorphen Kondensationsprodukte, sondern der Hauptsache nach gut kristallisierende, fast farblose Körper. Die Ameisensäure wirkt also, obwohl sie weit stärker als Essigsäure ist, nicht kondensierend, sondern rein formylierend auf die Base ein.

1. Tetraformylderivat.

3 g Base wurden mit 12 g 99%iger Ameisensäure am Rückflußkühler auf dem Sandbade gekocht. Die anfangs dunkelgelbe Lösung färbte sich dabei schnell dunkelrot und wurde nach 3—4 Stunden durch ausgeschiedene Kristalle getrübt. Das Kochen wurde unterbrochen und die Reaktionsflüssigkeit in ca. 300 ccm Wasser gegossen. Es schieden sich schwach orange gefärbte, lange rhombische Blättchen aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 345—350° schmolzen, sich vorher aber leicht bräunten.

Die Versuche, diese Substanz umzukristallisieren, mußten aufgegeben werden, da kein geeignetes Lösungsmittel zu finden war; selbst Nitrobenzol vermochte sie nicht zu lösen. Die Ausbeute betrug ungefähr 1 g.

Für die Analyse wurde die Substanz mit Alkohol ausgekocht und bei 120° getrocknet.

0,1552 g Sbst.: 0,3490 g CO_2; 0,0787 g H_2O
0,1571 g „ 0,3511 g CO_2; 0,0760 g H_2O
0,1600 g „ 20,2 ccm N (19°, 756 mm)
0,1834 g „ 22,7 ccm N (21°, 757 mm)
0,1656 g „ 21,0 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot 4\,HCO \cdot H_2O = C_{21}H_{22}O_5N_4$:

Ber.	C 61,46		H 5,37		N 13,7		
Gef.	C 61,33	60,96	H 5,66	5,40	N 14,68	14,31	14,62.

Der Versuch, durch Trocknen bei höherer Temperatur das in dem Tetraformylderivat nach den Analysenergebnissen anzunehmende Mol Wasser zu entfernen, ergab kein sicheres Resultat. Bei 300° entsprach der Gewichtsverlust angenähert einem Mol Wasser, aber die Substanz bräunte sich dabei leicht und sublimierte in Spuren. Die Analysenzahlen waren folgende:

0,1494 g Sbst.: 0,3464 g CO_2; 0,0753 g H_2O
0,1428 g „ 18,7 ccm N (22°, 748 mm)

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot 4\,HCO = C_{21}H_{20}O_4N_4$:

Ber.	C 64,3	H 5,1	N 14,3
Gef.	C 63,24	H 5,62	N 14,91.

Es hat demnach eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts stattgefunden, doch kann diese auch durch Abspaltung von Formylgruppen hervorgerufen worden sein.

Daß wirklich ein Tetraformylderivat der Base vorliegt, ergab die Spaltung nach der bei den Acetylverbindungen beschriebenen Methode. Die Base ließ sich unverändert zurückgewinnen.

0,2054 g Sbst. — 10,63 ccm $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$ — 0,0617 g HCO

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot 4\,HCO \cdot H_2O$: Ber. HCO 28,3; Gef. HCO 30,04

2. Diformylderivat der Base.

Die rote, schwach saure Mutterlauge vom Tetraformylprodukte wurde mit Ammoniak neutralisiert. Dabei schied sich eine gelb gefärbte, fein kristalline Substanz aus, die bei 255—260° schmolz,

vorher aber stark sinterte. Die Ausbeute an diesem noch nicht ganz einheitlichen Stoffe betrug 1,8 g. Zur Reinigung wurde die Substanz in heißem Alkohol gelöst. Aus der gelben, fluoreszierenden Lösung schieden sich beim Abkühlen und Einengen rein weiße Nadeln aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Die gelbe alkoholische Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten wenig gelbe amorphe Substanz mit unscharfem Schmelzpunkte. Nach nochmaligem Umkristallisieren sinterten die Nadeln bei 300° und schmolzen bei 310° unter Zersetzung. Die Kristalle sind leicht in Säuren löslich und werden aus der sauren Lösung durch Alkalien wieder ausgefällt. Analysiert wurde die bei 120° getrocknete Substanz:

0,1150 g Sbst.: 0,2859 g CO_2; 0,0638 g H_2O
0,1385 g „ 0,3440 g CO_2; 0,0744 g H_2O
0,1178 g „ 17,3 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2\,HCO = C_{19}H_{20}O_2N_4$:

Ber. C 67,85 H 5,95 N 16,66
Gef. C 67,81 67,74 H 6,20 6,01 N 16,99.

Die Verseifung dieser Substanz ergab:

0,2020 g Sbst. — 6,33 ccm $\frac{n}{5}$ $Ba(OH)_2$ — 0,0353 g HCO

$C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2\,HCO$: Ber. HCO 17,26; Gef. HCO 17,47.

Im Gegensatz zu dem Tetraformylderivat ist das Diformylderivat wasserfrei, oder es verliert wahrscheinlich sein Wasser schon bei sehr niederer Temperatur.

f) Benzoylierung der Base $C_{17}H_{20}N_4$ mit Benzoylchlorid in Pyridin.

4 g Base wurden in 20 g Pyridin gelöst und die Lösung mit 8 g frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich rotgelb und wurde immer zähflüssiger; sie wurde ca. 6 Stunden mit Eiswasser gekühlt. Dabei schieden sich prismatische Kristalle aus, jedenfalls das Chlorhydrat des Pyridins. Nach beendeter Reaktion wurde die ölartige Masse in kalte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Sie erstarrte alsbald zu einer schwach gelben kristallinen Substanz, die auf dem Filter gesammelt und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute

betrug ungefähr 12 g. Demnach enthielt sie eine große Menge Nebenprodukte, der Hauptsache nach Benzoesäure. Um diese zu entfernen, wurde die rohe Substanz in der Kälte kräftig mit Benzol geschüttelt und schließlich noch mit Wasserdampf behandelt. Rückstand ca. 5,5 g. Die Substanz war in Alkohol so gut wie nicht und in Toluol nur teilweise löslich. Deshalb wurde sie erschöpfend mit diesem Lösungsmittel ausgekocht. Aus der gelben Lösung fielen beim Erkalten kleine rhombische Blättchen aus, die nun auch in heißem Alkohol leicht löslich waren und in Rhomben auskristallisierten. Zur Reinigung wurde die alkoholische Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erschienen die Kristalle rein weiß, doch konnte ein scharfer Schmelzpunkt nicht erreicht werden. Die Substanz begann bei ungefähr 175° zu sintern und schmolz unscharf bis 190° zur schwach gelben Flüssigkeit. Dieses Benzoylierungsprodukt sei mit B I bezeichnet.

Der in Toluol unlösliche Rückstand schmolz gegen 300°. Er war in Säuren und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und wurde daher mit Alkohol ausgekocht, bis er rein weiß erschien. Dann wurde die Substanz aus Nitrobenzol, dem einzigen aufgefundenen Lösungsmittel, umkristallisiert, wobei sie beim Abkühlen in Rhomben zum Vorschein kam. Filtriert, mit Äther kräftig ausgewaschen und bei 100—120° konstant getrocknet, zeigt diese Substanz, B II, einen Schmelzpunkt, der zwischen 350 und 355° liegt.

Bei einem anderen Versuche wurde die Benzoylierung der Base unter den gleichen Bedingungen, wie eben beschrieben, ausgeführt, nur wurde die Menge des Pyridins auf die Hälfte vermindert. Die Abscheidung der Prismen wurde nicht beobachtet.

Auch bei dieser Reaktion bildete sich eine große Menge Nebenprodukt. Die Substanz war aber im Gegensatz zum Rohprodukte der ersten Benzoylierung sehr leicht in Alkohol löslich. Aus der gelben alkoholischen Lösung fielen beim längeren Stehen und Einengen weiße, schmale prismatische Blättchen aus, die oft in Nadelform übergingen. Dieses Produkt sei mit B III bezeichnet. Nach dem ersten Umkristallisieren von B III aus Alkohol wurde es in diesem Lösungsmittel bedeutend schwerer löslich als B I. Die Lösungsverhältnisse von B I und B III gegenüber Alkohol haben sich also völlig umgekehrt. Auch bei B III war kein

scharfer Schmelzpunkt zu beobachten. Die Substanz beginnt bei 220° zu sintern und schmilzt bis 245°

Die dunkelgelbe Mutterlauge von B III färbte sich beim Einengen dunkelrot. Es schieden sich rhombische Blättchen und schließlich eine rote zähe Masse aus. Die Kristalle zeigten nach dem Reinigen mit Alkohol und Nitrobenzol den Schmelzpunkt 350—355°, erwiesen sich also als Benzoylierungsprodukt B II.

Die rote Substanz war in Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform sehr leicht löslich. Sie wurde in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und durch Äther in orangefarbenen kristallinen Massen ausgefällt. Es gelang weder deutliche Kristalle noch einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen. Bei 180° tritt Sintern ein, während das Schmelzen allmählich bis 215° erfolgt. Mit Natronlauge erhitzt, spaltet die Substanz Pyridin ab, das sich durch seinen intensiven Geruch bemerkbar macht. Außerdem gibt dieser Stoff am Kupferdraht und mit Silbernitrat die Halogenreaktion. Die Analysen ergaben keine brauchbaren Zahlen. Jedenfalls handelt es sich um ein Gemisch verschiedener Stoffe.

Analysiert wurde B I, nachdem es bei 110° getrocknet war.

0,1678 g Sbst.: 0,4506 g CO_2; 0,0866 g H_2O

$C_{17}H_{18}N_4$ 2 $COC_6H_5 \cdot H_2O = C_{31}H_{30}O_3N_4$:

Ber. C 73,51 H 5,93

Gef. C 73,24 H 5,76.

Nach dieser Analyse zu urteilen, muß das Dibenzoylderivat der Base 1 Mol Wasser enthalten. Die Versuche bestätigten auch diese Annahme. Die Substanz mußte aber zur Austreibung des Wassers bis zum Schmelzen, also auf 170—180° erhitzt werden. Um bei diesen hohen Temperaturen die Substanz vor Zersetzung zu schützen, wurde die Erhitzung im Schiffchen in einem durch einen Asbestthermostaten führenden Glasrohre vorgenommen. Durch das Rohr wurde ein sorgfältig gereinigter und getrockneter Kohlensäurestrom geleitet. Das entweichende Wasser wollte ich in einem Absorptionsgefäß quantitativ auffangen. Indessen fielen diese Werte stets etwas zu hoch aus. Deshalb wurde nur der Gewichtsverlust des Schiffchens mit Substanz bestimmt. Auf diese gleiche Weise wurden alle Derivate der Base $C_{17}H_{20}N_4$, die das Wasser erst bei hoher Temperatur abgeben, wasserfrei gemacht.

Wasserbestimmung von B I.

0,2420 g Sbst. verloren 0,0064 g an Gewicht
0,1887 g Sbst. „ 0,0064 g „ „

$C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2\,CO\,C_6H_5 \cdot H_2O$:

Ber. H_2O 3,55; Gef. H_2O 2,7 3,39.

Wasserfrei schmilzt B I bei 263—264°. In Alkohol ist die wasserfreie Substanz leicht löslich und fällt in rhombischen Blättchen aus, die wieder die Schmelzverhältnisse der wasserhaltigen Substanz zeigen: Sintern von 175° an und Schmelzen bis 190°.

Analyse von B I wasserfrei.

0,2358 g Sbst.: 0,6594 g CO_2; 0,1166 g H_2O
0,1596 g Sbst.: 16,2 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2\,CO\,C_6H_5 = C_{31}H_{28}O_2N_4$:

Ber. C 76,23 H 5,74 N 11,48
Gef. C 76,26 H 5,52 N 11,86.

Auch das in Prismen kristallisierende B III enthält Wasser, das erst beim Schmelzen vollsändig entweicht. Die Substanz ist ebenfalls ein Dibenzoylderivat der Base, enthält aber 2 Mol Wasser. Beim Schmelzen färbt sich die Substanz leicht gelb und zeigt dann den Schmelzpunkt 280—210°. Aus Alkohol kristallisiert die Schmelze in rhombischen Blättchen aus, die von 205—210° schmelzen. Es bildet sich hierbei also nicht der 2 Mol Wasser enthaltende, in Prismen kristallisierende Körper zurück. Demnach scheint es sich bei B I und B III um Isomere zu handeln.

Wasserbestimmung von B III.

0,2200 g Sbst. verloren 0,0164 g an Gewicht
0,1934 g Sbst. „ 0,0142 g „ „
0,1772 g Sbst. „ 0,0130 g „ „

$C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2\,CO\,C_6H_5 \cdot 2\,H_2O$:

Ber. H_2O 6,9; Gef. H_2O 7,45 7,34 7,34

Analyse von B III wasserfrei.

0,2036 g Sbst.: 0,5685 g CO_2; 0,1010 g H_2O
0,1512 g Sbst.: 14,1 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2\,CO\,C_6H_5 = C_{31}H_{28}O_2N_4$:

Ber. C 76,23 H 5,74 N 11,48
Gef. C 76,16 H 5,54 N 10,96.

Die Substanz B II ist wasserfrei und wurde, nachdem sie bei 120° getrocknet war, analysiert.

0,1630 g Sbst.: 0,4554 g CO_2; 0,0788 g H_2O
0,1566 g „ 0,4368 g CO_2; 0,0756 g H_2O
0,1720 g „ 0,4834 g CO_2; 0,0458 g H_2O
0,1007 g „ 8,1 ccm N (19°, 759 mm)
0,1603 g „ 12,6 ccm N (16°, 759 mm)

$C_{17}H_{17}N_4 \cdot 3\,CO\,C_6H_5 = C_{38}H_{32}O_3N_4$:

Ber.	C 77,02			H 5,41			N 9,46		
Gef.	C 76,20	76,08	76,65	H 5,40	5,39	5,56	N 9,39	9,27.	

VI. Ersatz der primären Aminogruppen der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

a) Durch Hydroxylgruppen.

1. Bildung eines zweiwertigen Phenols oder eines Diols $C_{17}H_{18}O_2N_2$.

30 ccm Wasser wurden schnell unter kräftigem Rühren mit 10 g konz. Schwefelsäure versetzt und in die heiße Lösung sofort 5 g Base eingerührt. Dann wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und die Flüssigkeit gut mit Eiswasser gekühlt. Man diazotierte mit einer Natriumnitritlösung, die in 10 ccm Wasser 2 g $NaNO_2$ gelöst enthielt, bis die Lösung Jodkalium-Stärkepapier bläute. Dann wurde die rotgelbe Lösung eine halbe Stunde bei 40—50° auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei trat sehr lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und es schieden sich gelbbraun gefärbte kristalline Massen aus. Das Reaktionsprodukt wurde von der fast farblosen Mutterlauge getrennt und mit Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute war so gut wie quantitativ. Das Diol ist sehr leicht löslich in Alkalien, in warmen verdünnten Mineralsäuren, Methyl- und Äthylalkohol, bedeutend schwerer in Äther und Chloroform und unlöslich in Wasser, Benzol und Toluol. Gereinigt wurde die Substanz zunächst durch Lösen in verdünnten Alkalien, kräftiges Durchschütteln mit Tierkohle bei Wasserbadtemperatur und Ausfällen durch Einleiten von Kohlensäure. Diese Operation mußte oft wiederholt werden, meist bis zehn Mal. Schließlich kam das Diol in kurzen, meist gekreuzten Prismen zum Vorschein, die nur noch einen schwach gelben Schein zeigen und bei 297°

schmelzen; von 295° an sintern sie und färben sich braun. Rein weiße, lange Nadeln wurden erhalten, wenn das fast reine Diol aus wenig Methyl- oder Äthylalkohol umkristallisiert wurde. Die Schmelzverhältnisse blieben danach dieselben.

Zur Analyse wurde zunächst Substanz verwandt, die im Trockenschranke bei 110° getrocknet worden war. Die Gewichtsverluste schwankten sehr. Sie betrugen bei drei Versuchen 1,2%, 0,77% und 6,3%. Das Phenol selbst färbte sich dabei stark gelb.

Analyse:

0,1491 g Sbst.: 0,3814 g CO_2; 0,0850 g H_2O
0,1744 g „ 0,4454 g CO_2; 0,0984 g H_2O
0,1598 g „ 13,7 ccm N (24°, 760 mm)

$C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$:

Ber.	C 70,10		H 6,53		N 9,62
Gef.	C 69,77	69,65	H 6,36	6,30	N 9,85

Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol war das Gewicht der auskristallisierenden Nadeln größer, als das der gelösten Prismen, ein Zeichen dafür, daß das Phenol mit Methylalkohol kristallisierte. Der beim Erwärmen der Phenolnadeln auftretende Geruch nach Methylalkohol bestätigte diese Annahme und außerdem ergab der Gewichtsverlust beim Trocknen bei 220° der im Vakuum getrockneten Substanz, daß das Diolmolekül 1 Mol Wasser + 1 Mol Methylalkohol enthält.

0,1679 g Sbst. verloren im Kohlensäurestrom im Thermostat bei 220° 0,0230 g an Gewicht

0,2090 g Sbst. verloren im Kohlensäurestrom im Thermostat bei 220° 0,0318 g an Gewicht.

$C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot (H_2O + CH_3OH)$:

Ber. $(H_2O + CH_3OH)$ 15,06
Gef. $(H_2O + CH_3OH)$ 13,7 15,21.

Das aus Alkalien durch CO_2 in Prismen ausgefällte Diol enthält 2 Moleküle Wasser, wovon ein Teil schon bei langem Trocknen im Vakuum weggeht, während der Rest erst bei einer Temperatur von 250° vollständig entweicht.

0,2730 g Sbst. verloren bis zu 250° im Kohlensäurestrom 0,0312 g an Gewicht.

$C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot 2H_2O$: Ber. H_2O 11,32 Gef. H_2O 11,43.

Das Diol mit 2 Mol Wasser schmilzt bei einiger Vorsicht glatt auf dem Platinblech ohne Zersetzung und erstarrt zu einer

hellgelben Schmelze. Diese ist sehr stark elektrisch, löst sich leicht in Alkalien und wird durch Kohlensäure in farblosen Prismen ausgefällt, die den Schmelzpunkt des Diols 297° zeigen. Im Gegensatz hierzu läßt sich das in Nadeln aus Methylalkohol erhaltene Diphenol nicht schmelzen.

Zur Analyse wurde das von Wasser und Methylalkohol befreite Diol verwandt; zu der ersten das bei 220° getrocknete Phenol aus Methylalkohol und zur zweiten und dritten die auf dem Platinblech erhaltene Schmelze.

0,1422 g Sbst.: 0,3752 g CO_2; 0,0825 g H_2O
0,1848 g „ 0,4883 g CO_2; 0,1054 g H_2O
0,1734 g „ 15,2 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$: Ber. C 72,34 H 6,38 N 9,93
Gef. C 71,96 72,07 H 6,47 6,36 N 9,99.

2. Salze des Diols $C_{17}H_{18}O_2N_2$ als Base.

Wie schon erwähnt, löst sich das Diol in der Wärme leicht in Mineralsäuren auf. Sättigte man eine alkoholische Lösung des Phenols mit Chlorwasserstoffgas, so wurden auf Zusatz von Äther lange, farblose Nadeln abgeschieden. Diese wurden filtriert, mit Äther gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Das Chlorhydrat schmilzt unscharf zwischen 220° und 240° unter Zersetzung. Durch Wasser wird der Chlorwasserstoff abgespalten. Dabei gehen die Nadeln des Chlorhydrats allmählich in die Prismen des Phenols über. Vollkommene Umwandlung wird nur erreicht beim Zusatz von Alkali und Ausfällen mit Kohlensäure. Die auf diese Art gewonnenen Prismen zeigen den Schmelzpunkt des Diols 297°.

Zur Bestimmung des Chlorwasserstoffgehalts des Diolchlorhydrats wurde das Salz in Alkohol gelöst, die Lösung mit wenig Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag wurde im Goochtiegel gesammelt und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen.

0,1497 g Sbst.: 0,0627 g AgCl; 0,0160 g HCl
0,1555 g „ 0,0635 g AgCl; 0,0162 g HCl

$C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$: Ber. HCl 10,84
Gef. HCl 10,69 10,42.

Außer dem Chlorhydrat gelang es noch, in alkoholischer Lösung ein Chlorplatinat des Diols darzustellen, das in gelben Nadeln

kristallisiert. Ein Oxalat wurde in kleinen Prismen erhalten. Das schwefelsaure Salz ließ sich, wie übrigens auch das Chlorhydrat, darstellen, wenn man das Diol heiß in den entsprechenden Mineralsäuren löste. Beim Erkalten schied sich das Sulfat rein weiß in kurzen, dicken prismatischen Blättchen aus, während das Chlorhydrat wie bei der ersten Darstellungsmethode in Nadeln auskristallisierte. Das pikrinsaure Salz in alkoholischer Lösung darzustellen, gelang nicht.

3. Benzoylierung des Diols nach Schotten-Baumann.

3 g Diol wurden mit 50 ccm Wasser verrührt und mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Dann wurde mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und das Gemisch kräftig geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Es schied sich dabei ein Öl ab, das allmählich zu einer weißen kristallinen Masse erstarrte. Die in Menge entstandene Benzoesäure wurde durch mehrmaliges Verreiben mit Natronlauge und Ausschütteln mit Benzol entfernt. Das Benzoylierungsprodukt ist in Alkalien und Säuren ganz unlöslich, in Amylalkohol und Nitrobenzol ist es beim Kochen leicht löslich, fällt aber beim Erkalten mikrokristallin aus. In Benzol ist die Substanz beim langen Kochen zum größten Teil, wenn auch sehr schwer, löslich und fällt beim Erkalten in rein weißen Nadeln aus. Diese schmelzen bei 278—282°. Die im Vakuum getrocknete Substanz wurde bei höherer Temperatur weiter getrocknet. Auch sie enthielt Wasser, das erst beim Schmelzen im Kohlensäurestrome vollständig entwich.

0,1755 g Sbst. bei 270—75° geschmolzen verloren 0,0046 g an Gewicht.

$C_{38}H_{30}O_5N_2 \cdot H_2O$: Ber. H_2O 2,94; Gef. H_2O 2,62.

Die schwach gebräunte, glasige Schmelze gab folgende Analysenzahlen:

0,1709 g Sbst.: 0,4804 g CO_2; 0,0818 g H_2O
0,1528 g „ 6,51 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N_2 \cdot 3\,CO\,C_6H_5 = C_{38}H_{30}O_5N_2$:

Ber. C 76,48 H 5,25 N 4,74
Gef. C 76,65 H 5,36 N 4,98.

b) Versuche, die primären Amingruppen der Base $C_{17}H_{20}N_4$ durch Wasserstoff zu ersetzen.

1. Reduktion mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung nach Friedländer[1]).

3 g Base wurden in einer Mischung von 9 g konzentrierter Salzsäure und 18 g Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 15 g Wasser diazotiert. Die so erhaltene rotgelbe Diazoniumsalzlösung wurde vorsichtig in eine Lösung von 6 g festem Ätznatron in 18 g Wasser, die gut mit Eis gekühlt wurde, fließen gelassen. Sodann wurden 12 g Zinnchlorür in 30 g Wasser gelöst und diese Lösung solange mit konzentrierter Natronlauge ($2\,NaOH : 3\,H_2O$) versetzt, bis das anfangs ausgeschiedene Zinnoxydul sich im Überschuß der Natronlauge gelöst hatte. Das Zinnoxydulnatron wurde dann in kleinen Mengen in die gut gekühlte Diazoniumsalzlösung eingetragen. Dabei setzte eine sehr lebhafte Stickstoffentwicklung ein, die auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Der rotbraune Niederschlag enthielt noch sehr viel anorganische Bestandteile und war in Alkohol, Benzol, Toluol und Chloroform nur zum geringsten Teile mit goldgelber bis rotbrauner Farbe löslich. Die Substanz wurde mit Chloroform im Soxhletapparat erschöpfend ausgekocht, wobei der größte Teil als harzige, rotbraune Masse mit hohem Zinngehalt ungelöst zurückblieb. Zur weiteren Untersuchung war das Produkt ungeeignet.

Die rotbraune Chloroformlösung hinterließ beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine dunkelrote amorphe Substanz, die frei von anorganischen Bestandteilen und zum größten Teile in verdünnter Salzsäure löslich war. Aus der durch Tierkohle fast entfärbten salzsauren Lösung fällte Ammoniak eine graugelbe kristalline Substanz, die bei 70° sinterte und unscharf gegen 100° schmolz. Alle Versuche, hieraus eine einheitliche Base mit scharfem Schmelzpunkte zu isolieren, mißlangen. Da die Ausbeuten an dem Rohprodukte sehr schlechte waren, (von 10 g Ausgangsmaterial wurden bei 2 Versuchen ungefähr 0,2 bis 0,3 g erhalten) mußte diese Methode zum Ersatze der NH_2-Gruppen durch Wasserstoff aufgegeben werden.

[1]) Berl. Ber. **22**, 587 (1889).

2. Diazotieren mit gasförmiger salpetriger Säure in alkoholischer Lösung.

5 g Base wurden in 150 ccm absolutem Alkohole gelöst und in die siedende Lösung langsam gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot und trübte sich durch ausgeschiedene rotbraune Flocken. Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen, von dem roten Bodensatz abfiltriert und die Lösung eingedampft. Dabei blieb eine rote, klebrige Masse zurück. In verdünnter und konzentrierter Salzsäure waren die roten Stoffe nur sehr wenig löslich. Es war also das Ausgangsmaterial zwar alles verändert worden, aber die amorphen, roten Kondensationsprodukte stellten sicher nicht die gesuchte Muttersubstanz $C_{17}H_{18}N_2$ der Base $C_{17}H_{20}N_4$ dar. Auf ihre weitere Untersuchung wurde daher verzichtet.

3. Kochen mit alkoholischem Äthylnitrit.

Die Base wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der ausreichenden Menge einer 50‘ „igen alkoholischen Äthylnitritlösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auch bei diesem Versuche trat schon nach ganz kurzer Zeit dunkelrote Färbung der Reaktionsflüssigkeit und Ausscheidung von rotbraunen amorphen Kondensationsprodukten ein.

4. Diazotierung der schwefelsauren-alkoholischen Lösung der Base $C_{17}H_{20}N_4$ mit Natriumnitrit bei Siedetemperatur.

5 g Base wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich das Sulfat der Base in weißen Nadeln aus. In kleinen Mengen wurde zu der siedenden Flüssigkeit eine Lösung von 6 g Natriumnitrit in wässrigem Alkohol zugesetzt. Dabei trat sehr lebhafte Stickstoff-Entwicklung und starker Geruch nach Acetaldehyd auf. Nach zweistündigem Kochen wurde die ausgeschiedene Kristallmasse abgesaugt. Diese bestand neben einem weißen organischen Reaktionsprodukt zum größten Teile aus Natriumsulfat, das durch heißes Wasser von der in

Wasser gänzlich unlöslichen organischen Substanz getrennt wurde. Dieser Stoff, von dem etwa 2 g entstanden waren, sei mit D I bezeichnet.

Aus dem rotgelben Filtrate von D I wurde beim Versetzen mit der doppelten Menge Wasser eine orangefarbene feinkristalline Substanz gefällt, deren Gewicht nach dem Trocknen ca. 4,6 g betrug. Sie enthielt keine anorganischen Bestandteile und schmolz ganz unscharf um 200°. In Alkalien war ein geringer Teil dieser Substanz löslich und wurde daraus durch Kohlensäure in den Prismen des schon früher beschriebenen Diols ausgefällt. Der in Alkalien unlösliche Rest löste sich sehr leicht in Alkohol mit roter Farbe. Durch Behandeln mit Tierkohle wurde die Lösung entfärbt und beim Abkühlen und längerem Stehen schieden sich schwach gelb gefärbte, kurze, dicke, zu Büscheln vereinigte Nadeln, D II genannt, aus. Ausbeute 1,9 g.

Beim Einengen der alkoholischen Mutterlauge von D II fielen gelbe, kurze, dicke Prismen aus; sie seien mit D III bezeichnet. Ausbeute ca. 0,4 g.

Das wässrige Filtrat von D II und D III, das grüngelb gefärbt war und sauer reagierte, wurde auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich mit Ammoniak neutralisiert. Dabei fiel eine gelbgraue kristalline Substanz aus, die im Vakuum getrocknet unscharf bis 100° schmolz. Nach der Behandlung der schwefelsauren Lösung mit Tierkohle fällte Ammoniak einen schwach grau gefärbten kristallinen Stoff, der von 75° an sinterte und bei ungefähr 100° zähflüssig und dunkelbraun wurde. Die Ausbeuten betrugen bei mehreren Versuchen mit 5 g Ausgangsmaterial nur einige Milligramme, sodaß die nähere Untersuchung aufgegeben werden mußte. Indessen schienen die drei anderen Reaktionsprodukte einer näheren Untersuchung wert zu sein.

D I.

Zur Reinigung wurde D I wiederholt aus Benzol umkristallisiert. Die reine Substanz bräunt sich von 230° an und schmilzt bei 240°. In Alkohol ist sie bedeutend schwerer löslich als in Benzol, in Äther aber ganz unlöslich. Gegen Säuren und Alkalien verhält sie sich auch beim Kochen völlig indifferent und wird von Wasser kaum benetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich D I mit gelbgrüner Farbe und fällt beim vorsichtigen Verdünnen unverändert aus. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0,1778 g Sbst.: 0,4048 g CO_2; 0,0993 g H_2O
0,1684 g „ 0,3823 g CO_2; 0,0948 g H_2O
0,1788 g „ 23,5 ccm N (25°, 751 mm)
0,1230 g „ 16,1 ccm N (22°, 754 mm)

$C_{19}H_{20}O_4N_4$:

Ber.	C 62,0		H 5,4		N 15,2
Gef.	C 62,1	61,92	H 6,25	6,28	N 14,93 15,02.

Molekulargewichtsbestimmung von D I.

Da aus den Analysenzahlen nicht ohne weiteres ein sichrer Schluß auf die Konstitution dieses Körpers gezogen werden konnte, wurde das Molekulargewicht ermittelt. In geschmolzenem Naphtalin löst sich D I als feines Pulver ganz glatt. Doch ergaben die Bestimmungen in diesem Lösungsmittel keine befriedigenden Werte. Die in Pastillen gepreßte Substanz löste sich nur sehr langsam in Naphtalin bei 80—90° und die Gefrierpunktserniedrigung verringerte sich bei wiederholtem Schmelzen der gleichen Mengen von Substanz und Lösungsmittel wesentlich. Auch die Bestimmungen in Phenol nach der Gefriermethode gaben keine übereinstimmenden Werte. Die Gefrierpunktserniedrigung wurde hier bei gleichen Mengen immer größer, das Molgewicht also immer kleiner. Außerdem waren die mit Phenol erhaltenen Werte nur ungefähr halb so groß wie die mit Naphtalin gefundenen. Übereinstimmende Werte lieferte erst die Bestimmung nach der Siedemethode in Benzol.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.
Lösungsmittel: Naphtalin; Mol.-Erniedrigung 69.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.
18,553 g	0,1373 g	0,110	466
	0,2277 g	0,208	408
	0,2277 g	0,187	454
	0,2277 g	0,176	483

Lösungsmittel: Phenol; Mol.-Erniedrigung 75.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.
22,255 g	0,1319 g	0,215	206
	0,1319 g	0,235	189

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.
Lösungsmittel: Benzol; Mol.-Erhöhung 25.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
15,56 g	0,1123 g	0,047	384	368
	0,1718 g	0,071	389	

Qualitativer und quantitativer Nachweis der in D I vorhandenen Nitrogruppen.

Um die Nitrogruppen qualitativ nachzuweisen, wurde versucht, sie zu Amingruppen zu reduzieren. Nach Baumann und Fromm[1]) wurde die Substanz mit alkoholischem Schwefelammonium, das durch Sättigen 65%igen Alkohols mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur hergestellt worden war, im Rohre eingeschlossen und 4 Stunden auf 120° erhitzt. Das Rohr enthielt weiße Nadeln und eine intensiv gelbe Flüssigkeit. Es wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Aus der Lösung fällte Ammoniak eine schwach gelbe, fein kristalline Substanz, die zwar etwas schwefelhaltig war, aber doch deutlich basischen Charakter besaß.

Quantitative Bestimmung der NO_2-Gruppen nach Knecht und Eva Hibbert[2]).

In ein Kölbchen wurden 25 ccm einer ungefähr 1%igen Titantrichloridlösung von bekanntem Gehalt an Titantrichlorid und 50 ccm konzentrierte Salzsäure gegeben. In die kochende Flüssigkeit wurde unter Einleiten von Kohlensäure der in 50 ccm Alkohol gelöste Nitrokörper (ungefähr 0,02—0,03 g) innerhalb 5 Minuten aus einer Bürette zufließen gelassen. Dann wurde 10 Minuten gekocht, mit kaltem Wasser rasch gekühlt, Rhodankaliumlösung als Indikator zugefügt und mit eingestellter Eisenalaunlösung bis zur Gelbfärbung titriert. Die anzubringende Alkoholkorrektur betrug für 50 ccm Alkohol im Durchschnitt 1,9 bis 2,0 ccm Eisenalaunlösung. Die Titantrichloridlösung wurde nach Lotte Weil[3]) mit Eisenalaunlösung, deren Fe-Gehalt bekannt war, eingestellt. Die Einstellung mußte öfter wiederholt werden, da sich die Titantrichloridlösung schon in kurzer Zeit merklich verändert.

[1]) Berl. Ber. **28**, 908 [1895].
[2]) Berl. Ber. **40**, 3819 [1907].
[3]) Wien. Monatsh. **29**, 901 [1908].

Eine zweite Probe wurde eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der Verbrauch an Titantrichloridlösung stieg aber nur wenig. Ein Kontrollversuch ergab, daß die Alkoholkorrektur bei verlängerter Kochdauer dieselbe wie bei 10 Minuten bleibt.

10 Minuten gekocht.

0,0155 g Sbst. verbrauchten 1,77 ccm $TiCl_3$-Lösung, entspr. 0,00678 g Fe. Berechnet für 2 NO_2-Gruppen im Mol 7,07 ccm $TiCl_3$-Lösung.

Es wurden also reduziert 25,03 %.

1 Stunde gekocht.

0,0155 g Sbst. verbrauchten 2,05 ccm $TiCl_3$-Lösung, entspr. 0,00785 g Fe. Berechnet 7,07 ccm $TiCl_3$-Lösung. Reduziert 28,9 %.

Auch bei längerem Kochen widerstand dieser Nitrokörper einer weitergehenden Reduktion.

D II.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte die Substanz in rein weißen Nadeln erhalten werden; beim Erhitzen bräunt sie sich von 220° an und schmilzt bei 230—233° unter starker Zersetzung zu einer dunkelroten Masse. In Benzol ist D II wenig löslich und kristallisiert daraus in den gleichen kurzen, dicken Nadeln wie aus Alkohol; auch in heißem Äther ist die Substanz etwas löslich. Gegen Säuren verhält sich D II wie D I ganz indifferent, während es beim Erwärmen mit Alkalien im Gegensatz zu D I und D III mit roter Farbe löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure ist es ebenfalls gelbgrün löslich und fällt beim Verdünnen wieder aus.

Analysiert wurde die bei 120° getrocknete Substanz:

0,1745 g Sbst.: 0,3820 g CO_2; 0,0854 g H_2O
0,1486 g „ 21,6 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_4$: Ber. C 60 H 4,7 N 16,5
Gef. C 59,71 H 5,47 N 16,72.

Die qualitative Prüfung auf NO_2-Gruppen wurde wie bei D I ausgeführt. Der Rohrinhalt bestand nach dem Erhitzen aus einer rotgelben Flüssigkeit, die nach dem Vertreiben des Alkohols eine gelbgraue Substanz hinterließ. Salzsäure löste daraus eine basische Substanz, die durch Ammoniak als grauer feinkristalliner

Körper gefällt wurde. Auch dieses Reduktionsprodukt war etwas schwefelhaltig.

Die quantitative Bestimmung ergab:

10 Minuten gekocht.

0,03 g Sbst. verbrauchten 3,08 ccm $TiCl_3$-Lösung, entspr. 0,0147 g Fe.

Berechnet für $2NO_2$-Gruppen im Mol 12,4 ccm.

Reduziert: 24,9 %.

20 Minuten gekocht.

0,0311 g Sbst. verbrauchten 4,27 ccm $TiCl_3$-Lösung, entspr. 0,0204 g Fe.

Berechnet: 12,87 ccm. Reduziert: 33,18 %.

1 Stunde gekocht.

0,031 g Sbst. verbrauchten 6,47 ccm $TiCl_3$-Lösung, entspr. 0,0309 g Fe.

Berechnet: 12,82 ccm. Reduziert: 50,47 %.

3 Stunden gekocht.

0,03 g Sbst. verbrauchten 5,49 ccm $TiCl_3$-Lösung, entspr. 0,0263 g Fe.

Berechnet: 12,4 ccm. Reduziert: 44,3 %.

Mehr als 50 % der Substanz wurde demnach auch bei längerem Kochen nicht reduziert.

D III.

Auch D III ist ein gegen Säuren und Alkalien völlig indifferenter Körper. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 190°, nachdem sie vorher etwas gesintert ist. In konzentrierter Schwefelsäure gibt sie wie D I und D II eine intensiv gelbgrüne Lösung und fällt beim Verdünnen unverändert aus. In Äther ist D III im Gegensatz zu D I und D II schon in der Kälte spielend leicht löslich. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung kommen weiße, kurze, dicke Prismen zum Vorschein. D III ist jedenfalls ein ganz ähnlicher Körper wie D I und D II. Analysen konnten aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

VII. Alkylierung der Base $C_{17}H_{20}N_4$ und des Diols $C_{17}H_{18}O_2N_2$.

a) Jodmethylat der Base $C_{17}H_{20}N_4$.

1 g Base wurde in 20 g Methylalkohol gelöst, 4,5 g Jodmethyl zugegeben und das Reaktionsgemisch im Bombenrohre 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die Lösung im Rohre hatte sich dunkelrot gefärbt; Kristallausscheidung trat nicht ein. Beim Vertreiben des Methylalkohols hinterblieb eine rote, harzige Masse, die von 130 – 140° schmolz. In Äther, Benzol und Chloroform war sie unlöslich, in Methylalkohol in der Kälte und in Äthylalkohol beim Erwärmen löslich. Aus dieser Lösung fiel das Jodmethylat beim Abkühlen in sehr kleinen roten Kristallen aus, die zwischen 230 und 240° unter Zersetzung schmolzen. Die rote Farbe ließ sich weder durch wiederholtes Umkristallisieren noch durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Tierkohle entfernen. Ein weiterer Versuch, bei dem 2 g festes Ätzkali zugesetzt wurden, um die freiwerdende Jodwasserstoffsäure zu binden, lieferte ebenfalls ein rotes Reaktionsprodukt. Das aus Alkohol umkristallisierte Jodmethylat wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

0,2132 g Sbst.: 0,1671 g AgJ; 0,0903 g J.

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot (4\,CH_3 \cdot 2\,CH_3J)$: Ber. J 40,97 Gef. J 42,36.

Außerdem wurde versucht, die Base nach dem Verfahren von A. W. Hofmann[1]) zu methylieren. Eine Lösung von 1 g Base in 40—50 ccm Methylalkohol wurde mit 2 g Ätzkali und 4,5 g Methyljodid 7 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Wasser fällte ein schwach orangefarbenes Reaktionsprodukt, das aus Alkohol umkristallisiert und bei 100° getrocknet, bei 192° sinterte und unscharf bis 205° schmolz. Die qualitative Jodprobe war nur sehr schwach; eine quantitative Jodbestimmung ergab eine viel zu niedrige Zahl.

0,2143 g Sbst.: 0,0321 g AgJ; 0,0017 g J.

$C_{17}H_{16}N_4 \cdot (4\,CH_3 \cdot 2\,CH_3J)$: Ber. J 40,97 Gef. J 8,10.

Entweder ist die Anlagerung von Jodmethyl bei dieser Art der Methylierung nur teilweise erfolgt, oder das gebildete Jodmethylat ist durch Wasser und Alkali wieder gespalten worden. Bei Jodmethylaten von Schiffschen Basen ist nach Hantzsch und Schwab[2]) eine solche Spaltung sehr häufig.

---

[1]) Ann. Chem. **74**, 150 [1850].

[2]) Berl. Ber. **34**, 825 [1901].

b) Jodmethylat des Diols $C_{17}H_{18}O_2N_2$.

Die beiden Jodatome im Jodmethylat der Base $C_{17}H_{20}N_4$ sind noch nicht beweisend für die tertiäre Natur zweier Stickstoffatome der Base, da die beiden primären Aminogruppen nach dem Ersatz der Wasserstoffatome durch Methylgruppen auch Methyljodid zu addieren vermögen. Gerade das Auftreten von zwei CH_3J in der oben beschriebenen Verbindung spricht dafür, daß es diese Stickstoffatome sind, die in den quartären Zustand übergegangen sind. Ich versuchte daher aus dem Diol $C_{17}H_{18}O_2N_2$ ein Jodmethylat darzustellen. Hierbei war vorauszusehen, daß zuerst die Phenolhydroxyle in Methyläther-Gruppen übergehen würden; wenn dieser Äther dann Methyljodid addierte, so war der tertiäre Charakter der zwei noch in dem Diol-Molekül verbliebenen Stickstoffatome erwiesen. Der Versuch bestätigte diese Erwägungen.

1 g Diol wurde mit 0,5 g festem Ätzkali in der ausreichenden Menge Methylalkohol gelöst und mit 2,5 g Jodmethyl (etwas mehr als berechnet) 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die goldgelbe Lösung färbte sich rotgelb, zeigte aber sonst keine Veränderung. Beim Verdunsten einer Probe blieben feinkristalline Massen mit den quadratischen Blättchen von Jodkalium vermischt zurück. Aus der alkoholischen Lösung wurde ein gelbes Jodmethylat durch heißes Wasser fein kristallin ausgefällt. Die Ausbeute betrug 1 g. Gereinigt wurde die Substanz durch wiederholtes Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Äther. Kristalle von ausgeprägter Form entstanden aber nicht, auch wurde kein scharfer Schmelzpunkt erreicht. Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysiert:

0,2261 g Sbst.: 0,1100 g AgJ; 0,0595 g J
0,1912 g „ 0,0927 g AgJ; 0,0502 g J

$C_{19}H_{22}O_2N_2 \cdot CH_3J$: Ber. J 28,09 Gef. J 26,32 26,22.

Das Jodmethylat des Dimethyläthers schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 220°, fängt aber schon bei 190° an zu erweichen. Es ist sehr leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform löslich, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. In verdünnten Säuren ist das Jodmethylat beim Erwärmen löslich, dagegen wird es von kalten Alkalien nicht mehr gelöst, hat also seinen Phenolcharakter verloren.

Versuche, ein zweites Mol Jodmethyl anzulagern.

1,5 g Jodmethylat des Dimethyläthers des Diols wurden mit 1 g Ätzkali in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit 2,5 g Jodmethyl 6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Wasser fällte eine orangefarbne Substanz, die sich schon bei 100° unter starker Flüssigkeitsabgabe zersetzte. Die qualitative Jodprobe war negativ; das Monojodmethylat war also völlig zersetzt worden.

Bei einem zweiten Versuche wurde 1 g Diol mit 0,5 g Ätzkali und 2,5 g Jodmethyl in Methylalkohol gelöst und die Lösung im Bombenrohre 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die Reaktionsmasse hatte sich rot gefärbt und schied auf Zusatz von Wasser eine schwach gelbe kristalline Substanz aus. Diese wurde in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle gereinigt und durch Äther ausgefällt.

Die Jodbestimmung ergab:

0,2234 g Sbst.: 0,1135 g AgJ.; 0,0613 g J.

$C_{19}H_{22}O_2N_2 \cdot CH_3J$

Ber. J 28,09; Gef. J 27,46.

Wie die Analyse zeigt, gelingt es nicht, ein zweites Mol Jodmethyl an das Diphenol anzulagern. Es ist nur das schon beschriebene Monojodmethylat des Dimethyläthers des Diols entstanden. Hiermit hat man einen Beweis dafür, daß die zwei Stickstoffatome, die noch in dem Diol verblieben sind, tertiär und in einem Ringe gebunden sind.

VIII. Versuche, die Base $C_{17}H_{20}N_4$ durch Kondensation von Tetraamidoditolylmethan mit Formaldehyd darzustellen.

Da man annehmen sollte, daß Tetraamidoditolylmethan ein Zwischenprodukt bei der Bildung der neuen Base ist, so lag es nahe zu versuchen, Formaldehyd auf Tetraamidoditolylmethan in schwefelsaurer Lösung einwirken zu lassen, um auf diese Weise die Base $C_{17}H_{20}N_4$ zu erhalten.

Es wurden 25 g Tetraamidoditolylmethan (1 Mol) in 700 ccm 5%iger Schwefelsäure gelöst und die Lösung kräftig mit

7,5 g 40%iger Formaldehydlösung (1 Mol) verrührt. Die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelbraun; nach 24stündigem Stehen wurde durch Ammoniak eine dunkelgelbe, anscheinend kristalline Substanz gefällt, die einen ganz unscharfen Schmelzpunkt zeigte. Die Ausbeute betrug 25 g. Durch Toluol ließ sich die Substanz in vier Fraktionen zerlegen, die alle in einem Temperaturintervall von 40—45° unscharf schmolzen und ungefähr bei 135°, 158°, 180° und 240° zu schmelzen anfingen. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, gab keine der vier Fraktionen Formaldehydgeruch; auch bei der Phloroglucidreaktion wurde kein Niederschlag, sondern nur schwache Rotfärbung erhalten. Die Base $C_{17}H_{20}N_4$ hatte sich also nicht gebildet.

Bei einem zweiten Versuche wurde 1 Mol Tetraamidoditolylmethan mit 2 Mol Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung kondensiert. Nach 24 Stunden wurde durch Ammoniak eine hellgelbe kristalline Substanz gefällt, welche dieselben unscharfen Schmelzverhältnisse wie die oben beschriebene Substanz zeigte. Durch Toluol ließ sie sich gleichfalls in verschiedene Fraktionen trennen; aber auch von diesen gab keine Formaldehydgeruch und Phloroglucidreaktion. Die Base $C_{17}H_{20}N_4$ war also auch bei diesem Versuche nicht entstanden.

D. Zusammenfassung.

1. Die Kondensation von m-Toluylendiamin mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung kann in verschiedenen Richtungen verlaufen und zu ganz verschiedenen Reaktionsprodukten führen.

2. Das Ergebnis der Kondensation ist unter sonst gleichen Bedingungen abhängig:

a) von der Konzentration der schwefelsauren m-Toluylendiaminlösung,

b) von der Konzentration des Formaldehyds.

Dagegen unabhängig:

a) von der Konzentration der Säure (in Grenzen von 2—12%),

b) von der Kondensationsdauer.

3. Erhalten werden folgende Kondensationsprodukte:

a) In konzentrierter Lösung von m-Toluylendiamin entsteht, wenn 2 Mol Base mit 1 Mol Formaldehyd zur Kondensation gebracht werden, Tetraamidoditolylmethan.

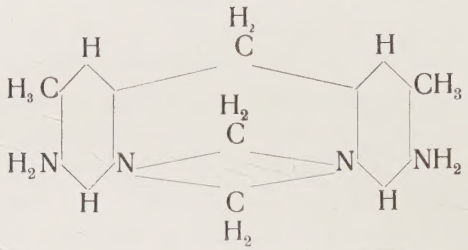
b) In verdünnter Lösung von m-Toluylendiamin bildet sich, wenn die zu kondensierenden Substanzen in denselben Mengenverhältnissen angewandt werden, eine bisher noch nicht bekannte Base.

c) In verdünnter Lösung von m-Toluylendiamin entstehen bei Erhöhung des Formaldehydzusatzes amorphe, basische Kondensationsprodukte.

4. Die neue Base entspricht der Formel $C_{17}H_{20}N_4$ und muß als gesättigte Schiffsche Base des Tetraamidoditolylmethans aufgefaßt werden; sie entsteht nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_{10}N_2 + 3\,CH_2O \rightarrow C_{17}H_{20}N_4 + 3\,H_2O.$$

Folgende Strukturformel



entspricht am besten den Reaktionen der neuen Base.

5. Sie gibt mit vielen Säuren Salze, in denen sie als dreiwertige Base auftritt und wird durch heiße Säuren sehr stark angegriffen, ist aber gegen Alkalien beständig.

6. Durch die für Schiffsche Basen charakteristische Phloroglucidreaktion lassen sich in ihr labil gebundene Methylengruppen nachweisen.

7. Die Base enthält zwei leicht diazotierbare und durch Hydroxylgruppen ersetzbare primäre Aminogruppen, die sich acetylieren, formylieren und benzoylieren lassen; auch können sie Aldehydreste anlagern.

8. Die beiden anderen Stickstoffatome der Base sind tertiärer Natur und bilden mit zwei CH_2-Gruppen einen Ring.

9. An diesen Ring lagert sich leicht unter Vernichtung der charakteristischen Phloroglucidreaktion der Methylengruppen Wasser an, das sich aber bei erhöhter Temperatur unter Zurückbildung des Ringes abspalten läßt.

10. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf fertig gebildetes Tetraamidoditolylmethan in schwefelsaurer Lösung gelingt die Darstellung der neuen Base nicht; es entstehen mehrere noch nicht näher untersuchte feinkristalline Kondensationsprodukte.

Lebenslauf.

Ich, Walter Hünlich, ev.-luth. Konfession, geboren am 23. Juli 1888 als Sohn des Gutsbesitzers Gustav Hünlich in Beiersdorf (sächs. Oberlausitz), besuchte von Ostern 1895 bis Ostern 1901 die Volksschule meines Heimatortes; von da bis Ostern 1906 die Realschule zu Löbau. Ostern 1906 trat ich in das Realgymnasium zu Zittau ein, wo ich Ostern 1909 die Reifeprüfung bestand. Zunächst studierte ich zwei Semester an der Universität Leipzig Chemie; dann war ich zwei Semester Student der Technischen Hochschule zu Danzig, wo ich den anorganischen Teil des Verbandsexamens ablegte. Vom Sommersemester 1911 ab studierte ich wieder in Leipzig, wo ich den organischen Teil des Verbandsexamens bestand. In Danzig besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren:

Aumund, Kalähne, Krüger, Luckwaldt, Plato, Ruff, Wohl, von Wolff;

in Leipzig:

Le Blanc, Credner, O. Fischer, Hantzsch, Heller, Nacken, Wo. Ostwald, Rassow, Rinne, Schaum, Stobbe, Wiener.